

平成 22 年 4 月 30 日現在

研究種目：基盤研究 (B)  
研究期間：2007 ~ 2009  
課題番号：19350016  
研究課題名 (和文) 高強度フェムト秒レーザーによるランタニドイオンの多光子還元反応と同位体濃縮  
研究課題名 (英文) Multiphoton reduction of lanthanide ions and isotope enrichment by a high intensity laser  
研究代表者 中島 信昭 (NAKASHIMA NOBUAKI)  
大阪市立大学・大学院理学研究科・教授  
研究者番号：00106163

## 研究成果の概要 (和文)：

Eu<sup>3+</sup>→Eu<sup>2+</sup>反応

Eu<sup>3+</sup>が高強度フェムト秒レーザー、非共鳴励起によりEu<sup>2+</sup>へ還元されることを見出した。溶媒がイオン化し、それに続き、Eu<sup>3+</sup>が電子をトラップし、Eu<sup>2+</sup>へ還元されることとして解釈した。

Sm<sup>3+</sup>→Sm<sup>2+</sup>反応

Eu<sup>3+</sup>→Eu<sup>2+</sup>の場合と同様、高強度フェムト秒レーザー、共鳴、非共鳴両法の励起で、Sm<sup>3+</sup>→Sm<sup>2+</sup>反応が起きること、生成物のSm<sup>2+</sup>イオンは溶液中で蛍光を出すことを見出した。

同位体濃縮

今回成功した<sup>6</sup>P<sub>3/2</sub> ←<sup>6</sup>H<sub>5/2</sub>遷移を経たSm<sup>3+</sup>還元反応により、Sm<sup>2+</sup>では<sup>144</sup>Sm<sup>2+</sup>が濃縮されていることを示唆している。

Yb<sup>3+</sup>→Yb<sup>2+</sup>系への展開を試みた。

## 研究成果の概要 (英文)：

Eu<sup>3+</sup>→Eu<sup>2+</sup> Reduction

Europium 3+ ions in methanol were found to be reduced to the corresponding 2+ ions upon irradiation with intense femtosecond laser pulses. The excitation wavelength of 800 nm was nonresonant with their electronic transitions of Eu<sup>3+</sup>. It is notable that femtosecond white-light laser was generated when the reactions occurred. The mechanisms can be explained in terms of solvated electron formation followed by the reduction. The electron ejection in a focused beam in solution has been known to be accompanied by white-light laser.

Sm<sup>3+</sup>→Sm<sup>2+</sup> Reduction

Samarium 3+ ions in methanol were found to be reduced to the corresponding 2+ ions upon irradiation with intense femtosecond laser pulses. The reduction was observed at both pulses with central wavelengths of 403 nm converted from an 800-fs fundamental pulse and 800 nm with a duration of 43 fs. When the laser wavelength was tuned to the 4f-4f absorption at 403 nm corresponding to the <sup>6</sup>P<sub>3/2</sub> ←<sup>6</sup>H<sub>5/2</sub> transition, the reduction occurred by multiphoton absorption presumably due to reaching the deep charge transfer state. In the case of excitation by 800-nm pulses of the fundamental wavelength of

the Ti:sapphire laser, the reduction is considered to occur via solvent ionization followed by electron capture by  $\text{Sm}^{3+}$ . The product  $\text{Sm}^{2+}$  was detected by its fluorescence, which was observed for the first time in solution and showed a broad spectrum peak around 750 nm with a quantum yield of 0.050 in methanol in the presence of 15C5-ether.

### Isotope Enrichment

The molar extinction coefficient of the  ${}^6\text{P}_{3/2} \leftarrow {}^6\text{H}_{5/2}$  transition is reportedly 10% different between  ${}^{144}\text{Sm}^{3+}$  and  ${}^{154}\text{Sm}^{3+}$  in solution: therefore, different isotope distributions among Samarium 2+ ions should be realized after the multiphoton reduction from  $\text{Sm}^{3+}$  to  $\text{Sm}^{2+}$ . This confirmation is currently in progress.

### Preliminary results for $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{2+}$ Reaction

$\text{Yb}^{3+}$  has successfully reduced to  $\text{Yb}^{2+}$  by femtosecond pulse excitation with pulse duration of about 100 fs at three wavelengths of 800 nm, 970 nm, and 1930 nm.  $\text{Yb}^{3+}$  has the 4f-4f transition at 970 nm; however, resonance enhancement for the formation of  $\text{Yb}^{2+}$  was not clear at this stage.

### 交付決定額

(金額単位：円)

|        | 直接経費       | 間接経費      | 合計         |
|--------|------------|-----------|------------|
| 2007年度 | 7,300,000  | 2,190,000 | 9,490,000  |
| 2008年度 | 5,400,000  | 1,620,000 | 7,020,000  |
| 2009年度 | 2,400,000  | 720,000   | 3,120,000  |
| 総計     | 15,100,000 | 4,530,000 | 19,630,000 |

### 研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：多光子反応，同位体分離，反応制御

#### 1. 研究開始当初の背景

溶液中，金属の同位体濃縮の報告例はない。気相におけるレーザー同位体濃縮の歴史は長く，1970年代から始まっている。分子振動の振動数の違いを利用する分子法，重原子の場合は同位体の核の体積効果による電子エネルギーの差を利用した原子法が確立されている。特に重原子はそれらを気化させることが難しい場合がある。液相で同位体濃縮が可能になり，例えば 5f 電子を有するウラン等に展開できれば，エネルギー問題に貢献できる。液相ではレーザーを利用した同位体濃縮はできない，と考えられてきた。上述の同位体シフトは溶媒との相互作用により見えなくなり，従って同位体選択励起は不可能となる。実際，液相での金属またはそのイオ

ンのレーザーを用いた同位体濃縮は国内外でなされていない。

#### 2. 研究の目的

溶液中で f 電子を持つ金属イオンの同位体濃縮が原理的に可能であることを示す。このために必要なフェムト秒多光子酸化還元反応を 4f 電子を有するランタニドイオンに展開する。この種の光反応は申請者らが初めて成功したものである。遺伝的アルゴリズムを用いたフェムト秒反応制御を溶液中のこの反応に適用し，反応機構の解明，反応効率の改善を目指す。

#### 3. 研究の方法

3-1  $\text{Eu}^{3+}$ の系：従来の近紫外光を赤外光に変え，赤外フェムト秒パルスによる 5 ないし

6光子の多光子反応で  $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$  を実現する。赤外多光子吸収、それに続く還元反応を観測する。  $f' \leftarrow f$  遷移 (394 nm) は近紫外部にある。従来これをチタンサファイヤレーザーの2倍高調波で励起していたが、今回は基本波 (780 - 820 nm) で励起する。  $f' \leftarrow f$  吸収は1光子禁制であるが、2光子吸収は比較的容易に起きると推定される。  $f'$  励起状態、  $\text{Eu}^{2+}$  の生成はそれぞれの発光で観測する。

### 3-2 $\text{Sm}^{3+}$ の系：

$\text{Sm}^{3+}$  イオンの  $\text{Sm}^{2+}$  への反応が  $\text{Eu}^{3+}$  イオンの場合と同様、多光子還元反応として引き起こされることを示す。励起光はレーザー基本波 802 nm, 2倍波 401 nm を利用する。  $\text{Sm}^{3+}$  イオンはこの波長に  ${}^6\text{P}_{3/2} \leftarrow {}^6\text{H}_{5/2}$  の  $f' \leftarrow f$  遷移を示す。  $\text{Sm}$  系の実現は同位体濃縮の実験に不可欠である

まず、  $\text{Sm}^{3+}$  イオンは CT 状態の 1 光子励起で還元反応が起き、しかもある程度高い収量であることが必要条件であった。これは、協力研究者草場らと共同研究を行い、248 nm エキシマーレーザー励起で確かめ、その反応収量を 0.34 と求めた。(M. Kusaba, N. Nakahsima, et al., J. Photochem. Photobiol. A **104**(1997) 35.) さらに生成した  $\text{Sm}^{2+}$  イオンが蛍光を出すことをごく最近予備実験で確かめることに成功している(未発表)。500-650 nm に構造のあるスペクトルが見え、未反応の  $\text{Sm}^{3+}$  イオンの発光であり、650 から 800 nm を越す領域に幅の広いスペクトルが見られ、  $\text{Sm}^{2+}$  イオンの蛍光と帰属した。従って、生成した  $\text{Sm}^{2+}$  の濃度はその蛍光強度により定量することができる。さらに、  $\text{Sm}^{2+}$  イオンは完全脱気下、メタノール溶媒で、8時間の寿命を示した。  $\text{Eu}^{2+}$  の場合と同様、  $\text{Sm}^{2+}$  が励起光を吸収し、  $\text{Sm}^{2+} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$  の逆反応が起きるのであろう。

$\text{Sm}^{2+}$  の溶液中の蛍光特性については報告例がない。反応収量、蛍光収量、その寿命などのデータが必要である。エキシマーレーザーを利用しこれらのデータを蓄積する。  $\text{Sm}^{2+}$  の場合は  $\text{Eu}^{2+}$  の場合より、溶媒の影響を大きく受けるものと推定される。どのクラウンエーテル、クリプタントの添加が  $\text{Sm}^{2+}$  の蛍光収量の増大に相当であるかを調べておく必要がある。

逆反応の対策としては照射場所を変えるか、試料を循環する等の工夫が必要と考えられる。生成した  $\text{Sm}^{2+}$  を分離するために、  $\text{SO}_4^{2-}$  イオンを加え、沈殿させるなどの方法により解決する。

### 液相における金属イオン同位体濃縮の原理と実証

多光子  $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{2+}$  反応を用いて、特定の質量

の  $\text{Sm}^{2+}$  が濃縮されることを示す。

多光子還元反応で生じた  $\text{Sm}^{2+}$  は  $\text{SO}_4^{2-}$  イオンで沈殿分離する。これを質量分析し、同位体の分布を調べる。

### 4. 研究成果

#### $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ 反応

$\text{Eu}^{3+}$  が高強度フェムト秒レーザー、非共鳴波長による励起により  $\text{Eu}^{2+}$  へ光還元されることを見出した。励起波長 800 nm は  $\text{Eu}^{3+}$  の 4 f - 4 f 電子遷移に対して非共鳴の波長である。当初 5 - 6 光子多光子の反応が起きると予想した。確かにレーザー光を集光照射して、反応は引き起こされた。その際にレーザー光は白色レーザーに変換された。反応機構としては、まず、溶媒がイオン化し、それに続いて  $\text{Eu}^{3+}$  が電子をトラップし、  $\text{Eu}^{2+}$  へ還元されることとして解釈した。溶液における集光照射による電子放出は白色レーザーを伴うことはよく知られている。

#### $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{2+}$ 反応

$\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$  の場合と同様、高強度フェムト秒レーザーにより  $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{2+}$  反応が起きることを見出した。800 fs のパルス幅を持つ基本波から変換した中心波長を 403 nm とした共鳴波長の励起パルス、非共鳴の波長の 800 nm, 43 fs のパルス両方でこの還元反応が起きた。403 nm パルスは  $\text{Sm}^{3+}$  の  ${}^6\text{P}_{3/2} \leftarrow {}^6\text{H}_{5/2}$  遷移に相当し、励起は  ${}^6\text{P}_{3/2}$  状態を経て、さらに多光子が起き、電荷移動状態に至る。その結果、  $\text{Sm}^{2+}$  に至る還元反応を起こす、と解釈した。励起波長 800 nm では  $\text{Sm}^{3+}$  の 4 f - 4 f 電子遷移に対して非共鳴の波長である。  $\text{Sm}^{2+}$  への至る還元反応を観測できたが、  $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$  の場合と同様、まず、溶媒がイオン化し、それに続いて  $\text{Sm}^{3+}$  が電子をトラップし、  $\text{Sm}^{2+}$  へ還元されることとして解釈した。生成物の  $\text{Sm}^{2+}$  イオンは溶液中で蛍光を出すことをはじめに見出した。そのスペクトルは 750 nm を中心とした 100 nm を超す広いスペクトル幅を持ち、蛍光量子収量はメタノール溶媒、15C5クラウンエーテルを加えた系 0.050 であった。

#### 同位体濃縮

$\text{Sm}^{3+}$  の  ${}^6\text{P}_{3/2} \leftarrow {}^6\text{H}_{5/2}$  遷移で、 $^{144}\text{Sm}^{3+}$  の吸収係数は  $^{154}\text{Sm}^{3+}$  の 1.1 倍あると報告されている。したがって、今回成功した  ${}^6\text{P}_{3/2} \leftarrow {}^6\text{H}_{5/2}$  遷移を経た還元反応により、  $\text{Sm}^{2+}$  では  $^{144}\text{Sm}^{2+}$  が濃縮されていることを示唆している。これを確認することが残された課題である。

#### $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{2+}$ 系への展開

エキシマーレーザーを用いた CT 励起ではこ

の還元反応を観測できた。非共鳴励起による溶媒和電子との反応で2価が生成することをも予備実験ではあるが成功した。励起波長は800 nm, 970 nm, 1930 nmを用いた。970 nmはYb<sup>3+</sup>のf-f遷移に同調しているはずであるが、Eu, Smの系と異なり、共鳴の効果ははっきりしなかった。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者, 研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 10件) ①から⑩まですべて査読あり

①“Reduction of Sm<sup>3+</sup> to Sm<sup>2+</sup> by an intense femtosecond laser pulse in solution”,  
D. Nishida, E. Yamade, M. Kusaba, T. Yatsuhashi, N. Nakashima,  
*J. Phys. Chem.*印刷中

②"Ionization and fragmentation of alkylphenols by 0.8-1.5 μm femtosecond laser pulses"  
M. Tanaka, M. Kawaji, T. Yatsuhashi, N. Nakashima,  
*J. Phys. Chem. A* 113 (44), 12056-12062 (2009).

③"Ionization of Anthracene Followed by Fusion in the Solid Phase under Intense Nonresonant Femtosecond Laser Fields",  
T. Yatsuhashi, N. Nakashima,  
*J. Phys. Chem. C* 113 (27), 11458-11463(2009).

④ “高強度フェムト秒レーザーで拓く化学反応”,  
八ッ橋知幸  
*化学と工業*. 62, 637-639 (2009).

⑤“Reduction of Eu<sup>3+</sup> to Eu<sup>2+</sup> by an Intense Femtosecond Laser Pulse in Solution”,  
D. Nishida, M. Kusaba, T. Yatsuhashi, N. Nakashima,  
*Chem. Phys. Lett.* 465 (4-6), 238-240(2008).

⑥ "High-Order Multiphoton Fluorescence of Organic Molecules by Intense Femtosecond Laser Pulses",  
T. Yatsuhashi, S. Ichikawa, Y. Shigematsu, N. Nakashima,  
*J. Am. Chem. Soc. (Communication)*, 130 (46), 15264-15265(2008).

⑦"Explosive Desorption and Fragmentation of Molecular Ion from Solid Fullerene by Intense

Nonresonant Femtosecond Laser Pulses",  
T. Yatsuhashi, N. Nakashima,  
*J. Phys. Chem. A* 112 (26), 5781-5785(2008).

⑧ “強光子場下における有機分子のイオン化”,  
八ッ橋知幸, 中島信昭,  
*しょうとつ* 5(2), 5-21 (2008).

⑨"Atomic-like Ionization and Fragmentation of a series of CH<sub>3</sub>-X (X: H, F, Cl, Br, I, and CN) by an Intense Femtosecond Laser",  
M. Tanaka, M. Murakami, T. Yatsuhashi, N. Nakashima,  
*J. Chem. Phys.* 127(10), 104314(6 pages)(2007).

⑩"Anisotropic Bullet-like Emission of Terminal Ethynyl Fragment Ions: Ionization of Ethynylbenzene-*d* under Intense Femtosecond Laser Fields",  
T. Yatsuhashi, M. Murakami, N. Nakashima,  
*J. Chem. Phys.* 126(19), 194316 (10 pages)(2007).

[学会発表] (計 36件)  
国際会議 14件

①“High-intensity Laser Chemistry”, Plenary Lecture, N. Nakashima, The 6th Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience (KJFP2009), 10/30-11/3(2009), Daejeon Korea.

②“Photoreactions of Benzene Derivatives by ArF Laser : Switching of Reaction Mechanisms Depending on the Number of Methyl Substituents”, Poster 29, N. Mitsubayashi, T. Yatsuhashi, N. Nakashima, The 6th Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience (KJFP2009), 10/30-11/3(2009), Daejeon Korea.

③ “Ionization and Fragmentation of Organic Molecules by 0.8-1.5 μm Femtosecond Laser Pulses”, Invited, N. Nakashima, M. Tanaka, M. Kawaji, T. Yatsuhashi, The 8th Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics, 8/30-9/3(2009), Shanghai China.

④ “Lanthanide Ion Reduction by an Intense Femtosecond Laser Pulse”, N. Nakashima, 237th ACS National Meeting March 23-25(2009), Salt Lake City USA

⑤ “Fusion of Molecules in the Solid and

Multiphoton Chemistry in Solution by Femtosecond Laser Pulses”, Invited, N. Nakashima, COAST/CORAL Symposium on Ultrafast Intense Laser Science, 3/12-14(2009), Karuizawa, Japan.

⑥ “Lanthanide Ion Reduction by Intense Femtosecond Laser Pulses”, Oral, N. Nakashima, T. Yatsuhashi, M. Kusaba, D. Nishida, The 2nd Asia-Pacific Symposium on Radiation Chemistry, 8/29-9/1(2008), Tokyo Japan.

⑦ “Beyond Two-photon Fluorescence: High-order Multiphoton Fluorescence of Organic Molecules by Intense Femtosecond Laser Pulses”, Poster, T. Yatsuhashi, N. Nakashima, 22nd IUPAC Symposium on Photochemistry, 7/28-8/1(2008), Gothenburg, Sweden.

⑧ “Direct Ionization Desorption of Fullerene by Intense Femtosecond Laser Fields”, Oral, T. Yatsuhashi, N. Nakashima, The 6th Asia Pacific Laser Symposium (APLS2008), 1/30-2/1(2008), Nagoya Japan.

⑨ “High-order Multiphoton Fluorescence of Organic Molecules in Solution utilizing Intense Femtosecond Laser Pulses”, Poster, T. Yatsuhashi, N. Nakashima, COAST/CORAL Winter School on Advanced Laser Science, 1/12-18(2008), Tokyo, Echigoyuzawa Japan.

⑩ “Organic Molecules under Intense Femtosecond Laser Fields”, Invited, T. Yatsuhashi, N. Nakashima, 2007 Korean-Japan Bilateral Symposium on Frontier Photoscience, 11/22-26(2007), 慶州 大韓民国.

⑪ “Intact Molecular Ion Formation and Multiphoton Absorption in High Intensity Laser Fields”, Invited, N. Nakashima, XXIII International Conference on Photochemistry, 7/29-8/3(2007), Cologne Germany.

⑫ “Excitation Wavelength Effects on Intact Molecular Formation by a High Intensity Femtosecond Laser”, Poster, M. Tanaka, M. Murakami, T. Yatsuhashi, N. Nakashima, XXIII International Conference on Photochemistry, 7/29-8/3(2007), Cologne Germany.

⑬ “Ionization and Multiphoton Chemistry of Organic Molecules and f-elements Ions”, Invited,

N. Nakashima, 3rd Asian Symposium of Intense Laser Science, 7/2-5(2007), Cameron Highlands, Malaysia.

⑭ “Organic Molecules under Intense Femtosecond Laser Fields: Ionization and Time-resolved Coherent Spectroscopy”, Invited, T. Yatsuhashi, International Symposium on Molecular Science of Ultrafast Electronic Dynamics, 5/18-19(2007), Sendai Japan.

#### 国内学会 (計 23 件)

① 「アルキルフェノール, アルキルベンゼンのフェムト秒パルスによるイオン化」, 田中倫規, 川治摩里子, 八ッ橋知幸, 中島信昭, レーザー学会学術講演会第 30 回年次大会, 2/2-2/4(2010), 千里ライフサイエンスセンター 大阪.

② 「高強度レーザーによる有機分子のイオン化と制御」, 招待講演, 八ッ橋知幸, 第 56 回イオン反応研究会, 10/24 (2009), 大阪府立大学 大阪.

③ 「高強度フェムト秒レーザーによるハロゲン化フェニルアセチレンのクーロン爆発」, ポスター, 八ッ橋知幸, 古川智史, 中島信昭, 分子科学討論会, 9/21-24 (2009), 名古屋 名古屋大学東山キャンパス.

④ 「サマリウムイオンの光還元」, ポスター, 西田大輔, 八ッ橋知幸, 中島信昭, 分子科学討論会, 9/21-24 (2009), 名古屋 名古屋大学東山キャンパス.

⑤ 「フェムト秒レーザーパルスによるアントラセン光二量体の 3 光子分解反応」, ポスター, 八ッ橋知幸, 中萩有希, 岡本秀毅, 中島信昭, 光化学討論会, 9/16-18 (2009), 群馬 桐生市市民文化会館.

⑥ 「ArF レーザーによるベンゼン誘導体の光反応: 置換基数による反応機構のスイッチング」, ポスター, 三ツ林尚哉, 八ッ橋知幸, 中島信昭, 光化学討論会, 9/16-18 (2009), 群馬 桐生市市民文化会館.

⑦ 「非共鳴高強度フェムト秒レーザーによるアントラセン固体のイオン化と融合」, ポスター, 八ッ橋知幸, 中島信昭, 第 57 回質量分析総合討論会, 5/13-15(2009), 大阪 大阪国際交流センター.

⑧「高強度フェムト秒レーザーで拓く化学反応：気相から固相，液相へ」，若い世代の特別講演，八ッ橋知幸，第 89 日本化学会春期年会，3/27-30(2009)，船橋 日本大学.

⑨「溶液中における  $\text{Sm}^{2+}$  クラウンエーテル化合物の光学特性」，ポスター，草場光博，山出江里子，西田大輔，八ッ橋知幸，中島信昭，第 89 日本化学会春期年会，3/27-30(2009)，船橋 日本大学.

⑩「フェムト秒レーザーによるランタニドイオンの光還元」，口頭，西田大輔，山出江里子，草場光博，八ッ橋知幸，中島信昭，第 89 日本化学会春期年会，3/27-30(2009)，船橋 日本大学.

⑪「近赤外高次多光子レーザー顕微鏡の開発」，八ッ橋知幸，大阪市立大学(OCU)ニューテックガイド 2009，1/14(2009)，大阪 大阪産業創造館.

⑫「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」，口頭，西田大輔，山出江里子，草場光博(大阪産大)，八ッ橋知幸，中島信昭，分子科学討論会，9/24-27(2008)，九州大学.

⑬「高強度レーザー化学—イオン化と多光子反応—」，特別講演，中島信昭，光化学討論会，9/11-13(2008)，大阪府立大学.

⑭「高強度フェムト秒レーザーによる芳香族固体のイオン化と反応」，口頭，八ッ橋知幸，中島信昭，光化学討論会，9/11-13(2008)，大阪府立大学。(以下，略)

[図書] (計 1 件)

①地球温暖化の化学(第3章)分担執筆，中島信昭，環境と化学(第2版) 東京化学同人 61-85，2009.

[その他] ホームページ等

<http://www.sci.osaka-cu.ac.jp/chem/laser/laser.html>;

<http://www.toyotariken.jp/>

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

中島 信昭 (NAKASHIMA NOBUAKI)  
大阪市立大学 大学院理学研究科・教授  
研究者番号：00106163

(2) 研究分担者

八ッ橋 知幸 (YATSUHASHI TOMOYUKI)  
大阪市立大学 大学院理学研究科・准教授  
研究者番号：70305613

(3) 連携研究者

なし