

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 26 日現在

機関番号：73903

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550030

研究課題名(和文)ランタニドイオンの光化学 - 4f 電子励起状態を経る多光子反応 -

研究課題名(英文)Photochemistry of Lanthanide Ions-Multiphoton Chemistry via 4f Electronic Excited States-

研究代表者

中島 信昭 (Nakashima, Nobuaki)

公益財団法人豊田理化学研究所・その他部局等・フェロー

研究者番号：00106163

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円、(間接経費) 1,260,000円

研究成果の概要(和文)：ランタニド(Ln)イオンの光化学の一端を確立した。Ln(III)の4f電子励起状態を経る多光子励起(正確には多段階励起)は有効である。研究代表者らはEu(III)、Sm(III)系の多光子反応を発見したが、機構の詳細は不明な点が残された。本研究ではYb(III)系を詳しく調べた。励起状態からの電荷移動(CT)吸収帯を測定し、多光子反応の2番目の光子の役割を明確にできた。結果は物理化学の主要ジャーナルに掲載された。J. Phys. Chem. A, 117 (2013)8352。この反応機構はアクチニドイオンにも適用でき、原発の高レベル放射性廃棄物の低減技術に応用できる。

研究成果の概要(英文)：Ytterbium 3+ ions in alcohol were found to be reduced to the corresponding 2+ ions upon laser irradiation with a stepwise two-color two-photon excitation.

The infrared (975-nm) pulse with a duration of 4 ns pumps the ground state to the 4f excited state with the transition of 2F5/2-2F7/2, and the second photon (355-nm) generates the charge transfer(CT)state of Cl 3d to Yb4f; the reduction then occurs. Laser energy dependencies on each color of UV and IR, and on IR wave lengths demonstrate the above mechanism. The intermediate absorption spectrum in the two-photon chemistry was measured from the 4f excited state (2F5/2) to the CT state by nanosecond laser photolysis. The intermediate spectrum appears in the wavelengths shorter than 400 nm. The reaction yields for single-photon UV excitation and the second photon in the two-photon excitation were 0.1-0.2. These chemistries are hopefully useful for nuclear waste treatment.

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：ランタニドイオン 2光子反応 イッテルビウムイオン フェムト秒 フィラメンテーション 鉄イオン

1. 研究開始当初の背景

(1) Donohue は1977より1980年半ばまでに $\text{Ln}^{3+} \rightarrow \text{Ln}^{2+}$ または Ln^{4+} ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Ce}, \text{Sm}$) についての紫外光 (UV) 励起光反応をについて調べ、これらの金属を溶液系から分離可能なことを示した。レーザー励起の特徴、すなわち、2光子励起による反応もDonohueの提案に始まる。「 Ln^{n+} の光酸化還元反応を利用すれば、 Ln の精製に利用でき、また放射性廃棄物の低減化技術につながる。」として2光子励起による $\text{Ln}^{3+} \rightarrow \text{Ln}^{2+} (m=n+1)$ の研究を提唱した。UV励起、すなわち、 Eu^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Sm^{3+} においてはそれらの電荷移動 (CT) 状態に励起すれば $\text{Ln}^{n+} \rightarrow \text{Ln}^{m+} (m=n+1)$ が起きる。 Ln^{3+} は可視部中心に $4f \rightarrow 4f$ 電子遷移を示す。吸収線幅は数十ナノメートルと狭く、選択励起が可能であるが、 $4f$ 電子励起状態は酸化還元反応を示さない。そこで、 $4f$ 電子励起状態を経てエネルギーの高いCT状態にまで段階的に励起すれば、酸化還元反応が起きるのではないか、という提案であった。簡単な実験のように思えた。結局、提案から15年を経て筆者らが最初に成功した。 Eu^{3+} の394 nmの $4f \rightarrow 4f$ 遷移に色素レーザー光 (パルス幅20 ns, 数mJ/パルス) を照射、照射後、 Eu^{2+} の生成をその蛍光で観測することができた。その後、2 psパルス励起では反応効率が0.3に達することを示した。筆者らは2番目の多光子 $\text{Ln}^{3+} \rightarrow \text{Ln}^{2+}$ 反応例として Sm^{3+} 系での多光子還元反応を発表した。

(2) フェムト秒レーザーパルスを媒体に集光照射すると細い線状に光強度の強い部分ができる。これをフィラメンテーションといい、空気中での現象は特に詳しく研究されレビューされている。フィラメンテーションに起因した多くの興味深い現象が見出されている。それらは雨、雪の生成、レーザー波長の赤外領域、THz領域への変換などである。筆者らはフェムト秒レーザーフィラメンテーションを溶液中の化学反応にも応用できることを初めて示した。メタノール溶媒中の

Eu^{3+} が白色レーザーの発生を伴いながら Eu^{2+} に還元された。これに続いて、 $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{2+}$ 反応を見出した。励起波長の800 nmはこれら3+イオンの電子遷移に対して非共鳴である。この還元反応はフェムト秒フィラメンテーションによる溶媒のイオン化、すなわち電子放出により誘起された電子の反応として説明できる。反応と同時に白色光が見られたが、これはフィラメンテーションが起きた際に入射レーザー光の一部が変換されたものと考えられる。筆者らはすでにこのような反応は「放射線化学で見られる反応に似ている。」ということを示唆している。この流れで、最近のフェムト秒フィラメントに関連した二つの結果について紹介しておく。一つはベンゼン-水界面からの、フェムト秒レーザープラズマ生成の下での炭素粒子の生成、もう一つはフェムト秒フィラメントを発生させ癌治療に応用した例である。照射領域の入り口、出口でのダメージを避けながら癌には極めて高いdose ratesを適用できるという。

2. 研究の目的

(1) 本研究では $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{2+}$ を調べることに、さらに、1波長の2光子反応ではなく、2波長2段階 (2光子) 反応を達成することを目的にした。最後のまとめでは $\text{Ln}^{3+} \rightarrow \text{Ln}^{2+}$ 反応の結果を踏まえ、アクチナイドイオンへの展開の可能性を議論する。

(2) 本論文では金属イオンの還元について上記二例に加え、更に他の金属イオンに展開することにより、フェムト秒レーザー励起による金属イオンの還元が一般的現象であることを示す。これらの金属イオンの反応は単純な酸化還元反応であるので、上述の溶媒中のベンゼンの反応、癌治療にも反応機構の解明に参考になるとと思われる。

3. 研究の方法

(1) ナノ秒レーザー励起系

励起ナノ秒レーザーパルスはNd:YAGレーザー、基本波1064 nm, 900 mJ, 10Hz, 8 nsをベースとし、3倍波(355 nm)からパラメトリック発振器で波長920-1000 nmパルス (0.5-10 mJ/パルス, スペクトル幅4 nm, パルス幅4 ns)を得た。3倍波, 4倍波(266 nm)は0.01-5 mJ/パルス, パルス幅5-7 ns, 励起レーザー波長は常時モニターした。まず, IRパルスで先に試料に照射, 遅れてUVパルスが照射されるように断らない限り光学遅延を14 nsとした。

(2) Yb³⁺系の実験では中心波長800 nmの直線偏光のフェムト秒パルス40-100 fsを用いた。Fe³⁺とAg⁺系の実験では800および1190 nmパルスを励起光として用いた。焦点距離200 mmの平凸レンズで焦点に試料を置いた。生成物のYb²⁺はその吸収スペクトル(367 nmにピーク), 鉄イオンの実験ではFe²⁺イオンの1,10-フェナンスロリンと錯体の吸収520 nmで測定した。

4. 研究成果

(1) Yb²⁺は2波長2光子励起で生成

図1にはYb²⁺の吸光度と照射レーザーエネルギーの関係を示した。IR(975 nm)パルスエネルギーを4 mJに固定し, UV(355 nm)パルスエネルギーを変えた場合, 逆にUV(355 nm)パルスエネルギーを0.12 mJに固定し, IR(975 nm)パルスエネルギーを変えた場合, 両方の照射条件でYb²⁺の吸光度と照射エネルギーの間にはよい直線関係が得られた。これらはYb²⁺の生成が2波長, 2光子反応であることを示している。

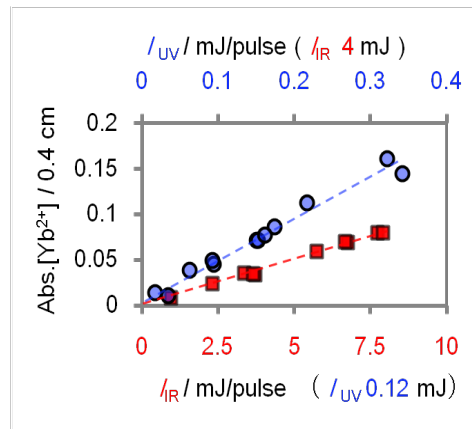


図1. Yb²⁺生成のUV(355 nm)パルスエネルギー(●)依存性, IR(975 nm)パルスエネルギー(■)依存性。

(2) フェムト秒レーザー非共鳴励起による金属イオンの還元, 遷移金属イオンの最初の例としてのFe³⁺ Fe²⁺

1190 nm フェムト秒パルスを用いた場合の結果を図2に示した。レーザー照射エネルギーは1.3-12 μJ/pulse, 5分から751分照射し, 縦軸は1分あたりに規格化した520 nmにおける吸光度である。次に示した観測結果から, 溶媒のイオン化, それに続く電子補足の反応であると推定した。観測値すべてにフィットできる単純な直線は引けない。白色光が観測できるエネルギー領域以下でFe²⁺への還元効率は急激に下がった。

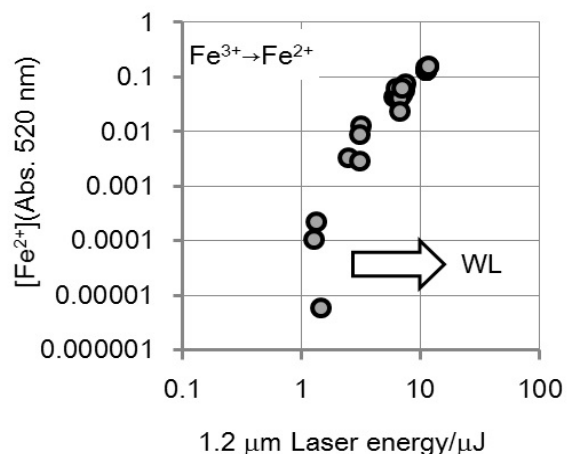


図2. 遷移金属イオンの最初の例としてのFe³⁺ Fe²⁺, WLは白色レーザーが見られる領域

5 . 主な発表論文など

[雑誌論文] (計8件)

N. Nakashima, K. Yamanaka, T. Yatsuhashi,
Ionic valence change of metal ions in solution by
femtosecond laser excitation accompanied by
white-light laser, *Chinese J. Phys.* 査読あり ,
52(2014) 504-518 .

N. Nakashima, K. Yamanaka, T. Yatsuhashi,
Reduction of Yb(III) to Yb(II) by two-color
two-photon excitation, *J. Phys. Chem. A*, 査読
あり , **117**(2013)8352–8359.

中島信昭 , 2波長2光子光還元($\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{2+}$)の
反応機構, 豊田研究報告, 査読なし , **66**(2013)
35-43.

T. Yatsuhashi, N. Nakashima, J. Azuma, Coulomb
Explosion of dichloroethene geometric isomers at
1 PWcm⁻², *J. Phys. Chem. A*, 査読あり ,
117(2013) 1393-1399.

中島信昭 , ナノおよびフェムト秒レーザーに
よる多光子 $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{2+}$ 反応, 豊田研究報告,
査読なし , **65**(2012)39-49.

N. Mitsubayashi, T. Yatsuhashi, N. Nakashima,
Formation of xylylene from p-xylene by a
two-photon process and hexamethyl Dewar
benzene from hexamethylbenzene by a
one-photon process at 193 nm, *J. Photochem.
Photobiol. A*, 査読あり , **219**(2011) 273-277.

T. Yatsuhashi, E. Murakami, N. Nakashima, Fe^{z+}
($z = 1 - 6$) Generation from ferrocene,
Phys.Chem.Chem.Phys. 査読あり , **13**
(2011)4234.

中島信昭 , VUV レーザーによるベンゼンメ
チル置換体の2光子反応, 異性化, 豊田研究
報告, 査読なし , **64**(2011)83-90.

[学会発表] (計18件) 以下, 国際会議, 国内会議
の8件は略

N. Nakashima, Ionic valence change of metal
ions and Thorium atomic energy, International
Exawatt-Zettawatt Science and Technology:
from Fundamental Physics to Societal
Applications, in Tokyo, 2013-11.

N. Nakashima, Ionic valence change of metal
ions induced by femtosecond laser filamentation,
International Workshop on Ultrafast Molecular
Processes in Filamentation (IWUMPF), in
Shanghai, China, 2013-11.

N. Nakashima, K. Yamanaka, T. Yatsuhashi,
Reduction of Yb(III) to Yb(II) by resonant
two-color two-photon nanosecond and by
non-resonant femtosecond pulse excitations, 26th
International Conference on Photochemistry ,
Leuven, Belgium, 2013-7.

N. Nakashima, Ionic valence change of metal
ions in solution by femtosecond laser excitation
accompanied by white light laser, The Special
Ultrafast Intense Laser Science Symposium
Honouring See Leang Chin, in Québec Canada,
2013-5.

N. Nakashima, Change of M(III) to M(II):M=Eu,
Sm, Yb, Fe in solution by femtosecond laser
excitation accompanied by generation of
white-light laser, Workshop on “Fundamentals

and Applications of Laser Filaments”, in Okazaki, Japan, 2013-4.

N. Nakashima, Non-linear laser chemistry of Lanthanide (Ln) ions from Ln³⁺ to Ln²⁺ reactions in solution, Laser Phys. 2012 (21st INTERNATIONAL LASER PHYSICS WORKSHOP) Calgary, Canada, July 23-27, 2012.

N. Nakashima, Heavy atom effect on quadruply charged molecular ion formation and Coulomb explosion of acetylene derivatives, Symposium on Laser Science, Québec, Canada, July 19-20, 2012.

N. Nakashima, Recent progress in formation of highly charged ions and multiphoton reactions of Lanthanide ions by femtosecond laser pulses, The 1st Annual World Congress of Nano-S&T Dalian China, October 23-26, 2011.

N. Nakashima, T. Yatsunami, Highly charged ions from large molecules by intense femtosecond laser pulses, 20th International Laser Physics Workshop(LPHYS '11), Sarajevo Bosnia and Herzegovina, 2011-7.

N. Nakashima, Multiphoton reduction of Lanthanide ions, EMRS 2011, Nice France, 2011-5.

[図書](計2件)

中島信昭, 分子光化学の原理 井上, 伊藤編, 丸善出版, 翻訳の一部を担当(23頁) 共立出版ISBN 978-4-621-08685-8 ,C3043(2013).
中島信昭・ハッ橋知幸, レーザーと化学, 化学の要点シリーズ4, 日本化学会編, 共立出版ISBN 978-4-320-04409-8 ,(2012) 113 .

産業財産権なし,

[その他]ホームページなど

http://www.toyotariken.jp/fellow_ob/nakashima.html ,
<http://www.sci.osaka-cu.ac.jp/chem/laser/presentation.html>

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

中島 信昭 (NAKASHIMA, Nobuaki)

(公財) 豊田理化学研究所・フェロー

研究者番号 : 00106163

(2) 連携研究者

ハッ橋 知幸 (YATSUNAMI Tomoyuki))

大阪市立大学理学研究科・教授

研究者番号 : 70305613

山中 健一 (YAMANAKA Ken-ichi)

株式会社豊田中央研究所・研究員

研究者番号 : 40418455