

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 8 月 16 日現在

機関番号：24402

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410028

研究課題名(和文) フェムト秒フィラメンテーションの化学 金属イオンの還元, 金属ナノ粒子の生成

研究課題名(英文) Chemistry in Femtosecond pulse Filamentation - Metal Ion Reduction and Metal nano Particle Formation-

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・特任教授

研究者番号：00106163

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：水溶液中の金属イオンの還元反応と金属微粒子の生成をフェムト秒レーザー励起で調べた。レーザー波長800 nm, パルス幅90 fs, エネルギーは白色光発生閾値の手前のサブマイクロジュールから始めた, ナノ粒子(NPs)生成を示す表面プラズモンの吸収が金Ag, Au系で, Pd NPsを示す光散乱を観測できた。金属イオンの反応効率として, AuとPd系では0.1%/入射光子, と評価した。主な機構として, レーザー光が水が吸収し, 溶媒和電子を生成, それが金属イオンを還元するとして, 金属イオンが多光子吸収し直接原子を生成機構, これは少ないと推定した。Fe³⁺と Yb³⁺の系についても照射実験を行った。

研究成果の概要(英文)：Reductions followed by particle formation of metal ions in aqueous solution were studied using 800 nm, 90 femtosecond laser pulses with a laser intensity range beginning at sub-micro-Joules/pulse, where the intensities were at or just below supercontinuum generation. Products were observed as surface resonance absorptions assignable to Ag, Au nanoparticles (NPs) and light scattering, indicating the formation of Pd NPs. The consumption efficiencies of metal ions from the Au and Pd ions were estimated to be 10⁻³ per incident photon. The major absorbing species of the laser energy was water, which led to the formation of solvated electrons that acted as a reducing agent of metal ions, while direct multi-photon dissociation to neutral atoms was unlikely.

Metal ion Fe³⁺ and Yb³⁺ systems are also discussed, where Fe³⁺ to Fe²⁺ was ascribed to two-photon absorption and Yb³⁺ to Yb²⁺ to a reduction followed by solvent ionization.

研究分野：物理化学 反応

キーワード：フィラメンテーション フェムト秒レーザー 金属微粒子 熔融塩 イオン化 還元反応

1. 研究開始当初の背景

フェムト秒フィラメンテーションの科学は大きな盛り上がりを示し始めていた。波長変換(VUV-THz), リモートセンシング, 雨, 雪, 誘雷, 癌治療, などである。ここに化学分野として金属イオンの還元反応, 金属ナノ粒子生成を加えたいと計画した。

フェムト秒レーザービームはその高い強度のため自ら凸レンズ様となり, 集光され媒体のイオン化に至る。その電子により屈折率が下がり, レーザービームは結果として細いフィラメント状で伝搬する。申請者は必ずイオン化を伴うという点に着目した。フェムト秒フィラメンテーションを化学反応に適用したのは申請者が最初であり, Eu^{3+} , Eu^{2+} について報告している。(Chem. Phys. Lett. 465(2008) 238.)

2. 研究の目的

フェムト秒レーザーパルスを集光照射するとフィラメントと称されるファイバー状となる。これに伴う化学反応を解明, 展開することが目的である。集光されたフィラメント中では溶媒のイオン化が起き, その結果, 溶媒和電子による溶質(金属イオン)の還元反応が起きる。研究代表者らはフィラメント生成に伴い Eu^{3+} が Eu^{2+} へ還元されることを発見し(2008), 3種ランタニド(Eu , Sm , Yb)イオンに展開した。(2013) これらの反応は放射線化学に類似しており, 従って, 遷移金属イオンでも起きるはずである。今回遷移金属(Fe , Ag 他)イオンに照射し, 反応の一般性を確かめ, Ag , Au では新しい金属ナノ粒子の生成法となることを示す。溶媒は水, 熔融塩(イオン液体)を用いる。

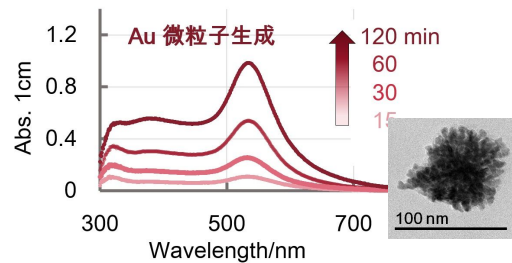
3. 研究の方法

金属イオンを含む水溶液にフェムト秒レーザー光を集光照射する。集光強度はフィラメントが生成し, 溶媒の破壊(BD)が起こらない強度とする。照射後, 金属イオンの価数変化, ナノ粒子生成を吸収スペクトルで測定する。Fe系では $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の酸性水溶液とし, 生成した Fe^{2+} は 1,10-オルトフェナンスロリン錯体の吸収 510 nm で観測する。Ag系では AgNO_3 , 界面活性剤 SDS を含む水溶液に照射する。銀ナノ粒子は 350-600 nm に吸収を持つので, 粒子の生成をこの吸収スペクトル, TEM像から評価する。Au系では HAuCl_4 の水溶液にフェムト秒レーザーを照射する。熔融塩の成分は LiCl , KCl , CsCl とし, 高温セルホルダーを試作し, 熔融塩にフェムト秒レーザーを照射することを試みる。

4. 研究成果

金属イオンを含む水溶液にフェムト秒レーザーを集光照射すると, ナノ微粒子を生成することがある。集光されたフェムト秒レーザー光の一部は白色光(Supercontinuum, SC)に変換されるが, 金錯体イオン(AuCl_4^-)を含む場合, 金微粒子を生成し, 溶液は無色からワインレッドに変わる。この現象はかなり一般的で 3+ 金属イオン(Fe^{3+} , Eu^{3+} , Sm^{3+} ,

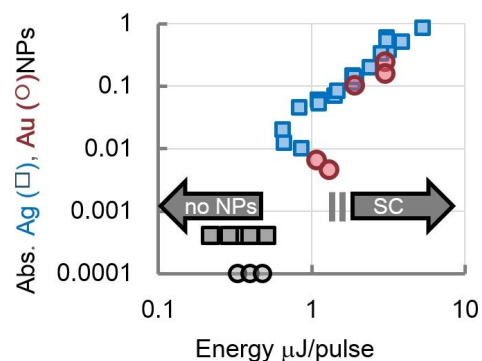
Yb^{3+})の場合はそれぞれの 2+ のイオンが生成し, 金属(Ag , Au , Pd)の 1 または 2 価イオンではそれぞれの金属微粒子を生成する。これらの反応は溶媒(水)のイオン化とそれに続くイオンの還元反応で説明できることを明らかにした。



【図 1】金(Au)微粒子の生成。特有の吸収が可視部中心に現れ, 100 nm サイズの粒子が観測された。(90 fs パルス, 3 μJ , 1 kHz レーザー照射)

図 1 には金微粒子生成による吸収の時間発展と, 微粒子の TEM 像を示す。可視部中心に現れる吸収は金微粒子特有の表面プラズモンによるものである。120 分後, 短波長側のスペクトルは少し歪んで見えるが, 初期原料の減少によるもので, これを利用し反応効率を求めた。効率は入射光子数に対し, 0.1% であった。TEM 像は 1 日後に測定したもので, 数ナノメートルの金微粒子の凝集体と思われる。

図 2 には銀, 金微粒子が生成するフェムト秒レーザーパルスのエネルギーと白色光(SC)発生領域とともに示した。SC が見え出す(90 fs パルス, 1-2 μJ) 少し弱いサブマイクロジュールの領域から微粒子の生成が見られた。この領域から水のイオン化が始まっていることを示している。微粒子生成は閾値があるかのように急に始まった。なお, パルスエネルギーが 10 μJ 越すと水のプラズマ破壊が起き, 定常的にバブル生成が見られた。



【図 2】Au(赤), Ag(青)微粒子(NP)生成と白色光(SC)の生成。SC 発生領域では確実に NP が見られた。灰色の は検出限界以下を示す(no NPs)。SC の矢印は SC が安定的に目視できる領域を示す。縦の二重線のところでは時々 SC が見えた。

従来の研究との比較，反応機構の議論

従来フェムト秒レーザーによる微粒子生成は主として数百マイクロジュールのパルスエネルギーで行われた。そこでは水のプラズマ破壊が起きている領域である。今回の実験はマイクロジュールのエネルギー領域で行い，微粒子生成は白色光発生直前から起きることを示した。90 fs パルス 3 μ J の場合，約 15%のレーザーエネルギーが水により吸収された。これらは水のイオン化，解離に利用されたのであろう。溶質の金属，錯体イオンが多光子吸収を起こすのではないかと考えられたが，金，銀イオンの系ではそれらは無視できた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 11 件)

“フェムト秒レーザーによる液相化学反応およびナノ材料創成”，岡本拓也，中島信昭，八ッ橋知幸，*レーザー研究* 45 巻 (2017) No.5 印刷中。

“Anisotropic Coulomb Explosion of CO Ligands in Group 6 Metal Hexacarbonyls: Cr(CO)₆, Mo(CO)₆, W(CO)₆”, H. Tanaka, N. Nakashima, T. Yatsuhashi, *J. Phys. Chem. A* 2016, 120 (35) 6917–6928.

“Intact Four-atom Organic Tetracation Stabilized by Charge Localization in the Gas Phase”, T. Yatsuhashi, K. Toyota, N. Mitsubayashi, M. Kozaki, K. Okada, N. Nakashima, *ChemPhysChem* 2016, 17(19) 2977–2981.

“Anisotropic Coulomb Explosion of Acetylene and Diacetylene Derivatives”, N. Mitsubayashi, T. Yatsuhashi, H. Tanaka, S. Furukawa, M. Kozaki, K. Okada, N. Nakashima, *Int. J. Mass Spectrom* 2016, 403, 43–52.

7. “研究と年齢，Faraday の最後の実験”，中島信昭，*光化学*，2016，特別記念号，43–44。

“フェムト秒パルスによる金属イオンの還元，金属微粒子の生成”，中島信昭，*レーザークロス*，2016，337,3–4.

“Metal ion reductions by femtosecond laser pulses with micro-Joule energy and their efficiencies”, N. Nakashima, K. Yamanaka, M. Saeki, H. Ohba, S. Taniguchi, T. Yatsuhashi, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* **319** (2016) 70–77.

“Boiling effect in liquid nitrogen directly cooled Yb³⁺:YAG laser”, T. Sakurai, H. Chosrowjan, H. Furuse, S. Taniguchi, K. Toshiyuki, M. Fujita, S. Ishii, Y. Izawa, *Appl. Opt.* 55 (2016)1351–1355.

“Wet separation between palladium(II) and molybdenum(IV) ions by using laser-induced particle formation: Enhancement of recovery efficiency of palladium by laser condition”, M. Saeki, S. Taniguchi, N. Nakashima, H. Ohba, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 2015, 299, 189–193.

「フェムト秒フィラメンテーションに伴う化学反応」CSJカレントレビュー 第18号，強光子場化学の展開，分担執筆，八ッ橋知幸，中島信昭，日本化学会編，化学同人，2015.3

“太陽光励起レーザー開発とその応用”佐伯拓，谷口誠治，中村和広，飯田幸雄，*電気学会論文誌* (査読有) 135(2015)559–564.

〔学会発表〕(計 20 件の内 5 件を示す.)

”レーザー誘起光還元法を利用した白金族元素分離法の開発—放射性廃棄物処分分野での応用にむけて—”，佐伯盛久，大場弘則，田口富嗣，横山 淳，浅井志保，蓬田 匠，半澤有希子，中島信昭，日本原子力学会 春の年会 2017.3，東海大学湘南キャンパス.

”高強度フェムト秒レーザーによる Mn₂(CO)₁₀ のクーロン爆発”，田中宏基，松本拓也，中島信昭，八ッ橋知幸，日本化学会第 97 春季年会，2017.3，慶応日吉キャンパス.

”フェムト秒レーザーによる単核クロム錯体のイオン化：イオン化波長依存性”，久嶋健人，中島信昭，八ッ橋知幸，日本化学会第 97 春季年会，2017.3，慶応日吉キャンパス.

”Anisotropic Coulomb Explosion of CO Ligands in Group 6 Metal Hexacarbonyls”, H. Tanaka, N. Nakashima, T. Yatsuhashi, 9th Asian Photochemistry Conference (APC2016), 2016.12, Singapore.

”フェムト秒フィラメント中での金属イオンの還元，ナノ粒子生成”，中島信昭，さきがけ「光の利用と物質材料・生命機能」領域発展研究会，2016.12，北海道.

〔図書〕(計 1 件)

「レーザーの種類と仕組み」中島信昭，*光化学の事典* 分担執筆，朝倉書店 (ISBN 978-4-254-14096-5) **2014**

〔その他〕

ホームページ等
大阪市立大学 大学院理学研究科物質分子専攻 光物理化学研究室 発表論文 http://www.sci.osaka-cu.ac.jp/chem/laser/publications_students.html
豊田研究報告 一覧 http://www.toyotariken.jp/Toyota_report/Toyota_report2.html

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・特任教授)

研究者番号：00106163

(2) 研究分担者 谷口 誠治 (TANIGUCHI, Seiji)

(公益財団法人レーザー技術総合研究所・研

究員)

研究者番号：00342725

(3) 連携研究者 八ッ橋 知幸
(YATSUHASHI, Tomoyuki)

(大阪市立大学・大学院理学研究科・教授)

研究者番号：70305613

(4) 連携研究者 山中 健一 (YAMANAKA,
Ken-ichi)

(株式会社豊田中央研究所・稲垣特別研究
室・研究員)

研究者番号：40418455