

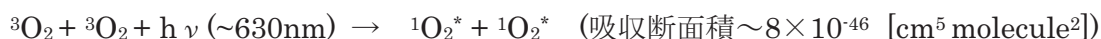
### 3P006

## 気相高圧条件下における一重項酸素の発光観測

(東工大院・理工) ○秀森丈寛、古井栄治、井田明、赤井伸行、河合明雄、渋谷一彦

【序】酸素分子の最低電子励起状態 $^1\Delta_g$ は一重項酸素と呼ばれ活性酸素の一種であり、その特徴的な反応性や緩和過程は大変興味深い。一重項酸素は、酸化力が強く生体において発がん性や生体内の防御機構に関与していることが指摘されている。また、一重項酸素状態 $^1\Delta_g$ と基底状態 $^3\Sigma_g^-$ は光禁制遷移であり無衝突状態では容易に失活せず、気相中では数千秒といった非常に長い寿命を有す。

気相中での一重項酸素の反応や緩和過程を研究するとき、低圧気相条件での従来の研究では主に放電法と色素増感法を用い発生させるが、これらの方法では一重項酸素以外の生成物の影響や、キネティクス解析の複雑化などの問題点があった。ここでは、従来の方法とは異なり酸素分子のみの試料にパルスレーザーを照射し、以下の反応式に示す二分子同時の衝突誘起吸収によって直接一重項酸素を生成させた。



衝突誘起吸収の光吸収量は、酸素の分子数密度の2乗に比例するため発光測定を行うためには10atm以上の圧力条件で行わなければならない。本研究では、高圧セルを用い10~100atmの気相高圧条件下で一重項酸素を生成させ、発光観測を通してその緩和過程に関する知見を得ることを目標とした。

【実験】気体酸素を耐圧150atmの高圧セルに封入し、10~100atmの圧力条件で実験を行った。励起光源は、ナノ秒YAGレーザー励起の色素レーザーによる630nmのパルスレーザー光を用いた。発光は近赤外用光電子増倍管(浜松ホトニクスH10330)を用い検出し、発光の時間分解測定及び分光器を用いた発光スペクトル測定を行った。

【結果・考察】図1(a)に酸素圧力50atm励起波長630nmにおいて測定した発光スペクトルを示す。測定されたスペクトルのピーク波長は1269nmで半値幅は約40nmであった。この発光は、一重項酸素から基底状態への $a^1\Delta_g(v=0) \rightarrow X^3\Sigma_g^-(v=0)$ 遷移に由来するものと帰属した。スペクトルには、酸素単分子による回転線由来のピークは見られず、この発光は純粋な衝突誘起発光と考えられる。図1(b)に $\text{O}_2$  50atmでの、1270nm

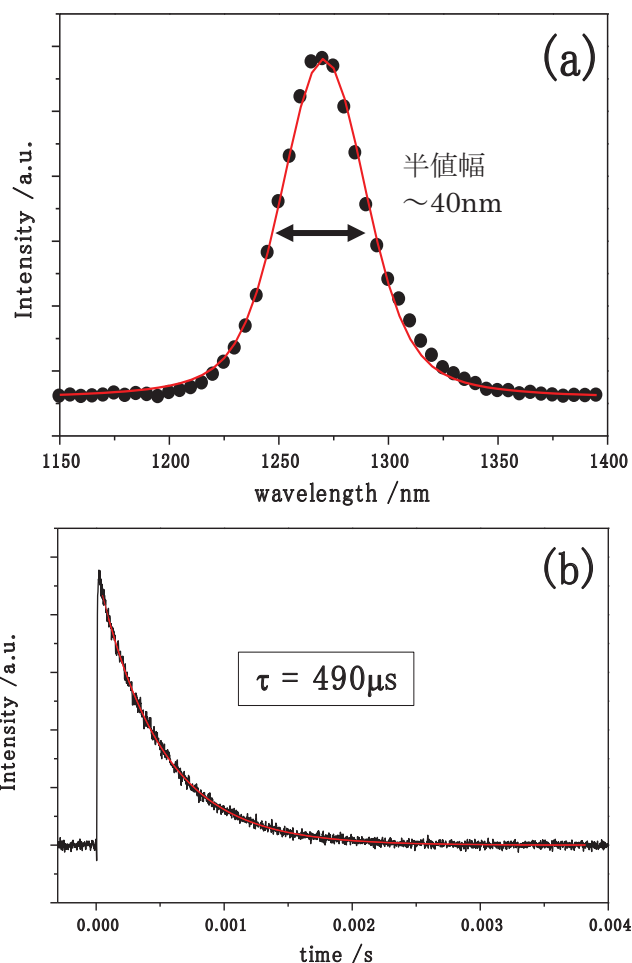
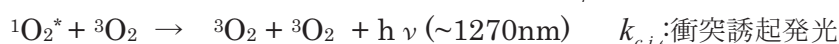
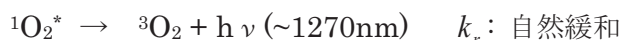


図1  $\text{O}_2$  50atm のときの 630nm 励起の(a)発光スペクトルと(b)1270nm 近傍の発光の時間変化。発光の時間減衰より  $\text{O}_2^1\Delta_g$  の寿命を決定。

近傍の発光の時間分解測定の結果を示す。信号の減衰は単一指数関数で解析でき、その結果から  $O_2^1\Delta_g$  の寿命を  $\sim 490 \mu s$  と決定した。気相中での一重項酸素単分子の寿命 ( $\sim 4000s$ ) よりも、非常に短い寿命が得られた。

図 2 に各圧力条件における発光寿命と分子数密度からなる Stern-Volmer Plot を示す。この傾きより  $O_2^1\Delta_g$  の消光係数  $k_q$  を  $1.6 \times 10^{18} (\text{molecule}^{-1} \text{cm}^3 \text{sec}^{-1})$  と決定した。この値は、先行研究と比較した場合、比較的良好一致を示している。図 3 に各圧力条件での分子密度と発光強度の log-log Plot を示す。このプロットの傾きは 2 となり、発光強度は分子数密度の二乗に比例することを示す。

一連の光化学反応に関して、一重項酸素は上述した衝突誘起吸収により生成し、発光は以下に示す自然緩和と衝突誘起発光によると考える。



このとき近赤外光の発光強度  $I_{NIR}^{em}$  は、以上の 2 つの反応係数と消光定数  $k_q$  を用いて、

$$I_{NIR}^{em} \propto \frac{k_r + k_{ci}[O_2]}{k_r + (k_{ci} + k_q)[O_2]} \times [O_2]^2$$

と表わされる。本実験における圧力条件では、 $k_{ci}[O_2] \gg k_r$  が成り立つので発光強度は

$$I_{NIR}^{em} \propto \frac{k_{ci}}{k_{ci} + k_q} \times [O_2]^2$$

と成り、酸素の分子数密度の二乗に比例することがわかる。つまり、圧力が 10atm 以上の高圧条件下において、一重項酸素の発光は酸素分子との衝突誘起発光によって生じたといえる。

本学会では、一重項酸素の発光観測に基づき、その緩和過程に関してより詳細な議論おこなうために、他の波長域の光励起を用いた一重項酸素生成・発光観測や酸素と窒素・酸素と二酸化炭素といった混合気体中での一重項酸素の緩和について議論する予定である。

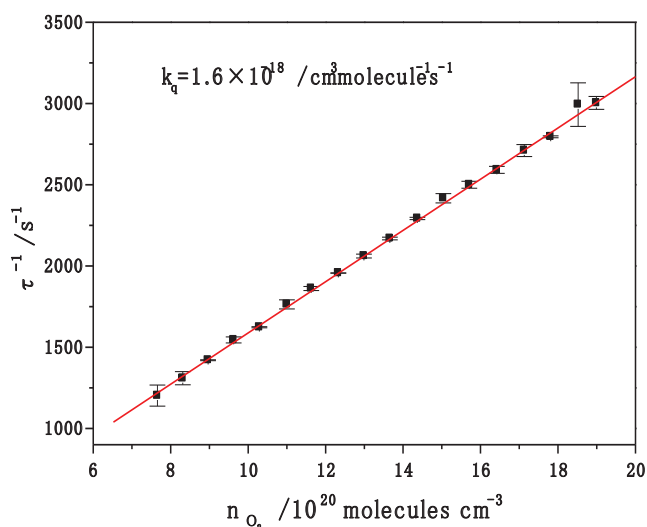


図 2. 20~70atm の各圧力条件における寿命と分子数密度の Stern-Volmer Plot。直線の傾きより消光係数を決定。

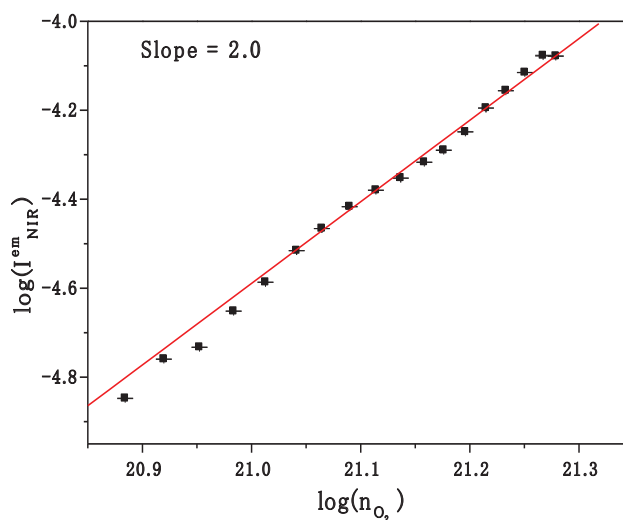


図 3. 20~70atm の各圧力条件における発光強度と分子数密度の log-log Plot。直線の傾きは約 2 と決定