

4P014

高压気相条件下における一重項酸素緩和過程に対する衝突分子の影響

(東工大院・理工) ○秀森 丈寛, 森 琢麻, 井田 明, 古井 栄治,
赤井 伸行, 河合 明雄, 渋谷 一彦

【序論】酸素分子の最低電子励起状態 $a^1\Delta_g$ や $b^1\Sigma_g^+$ は一重項酸素と呼ばれる活性酸素の一種であり、強い酸化力を持つだけでなく凝縮相でもマイクロ秒オーダーの長寿命を有す励起物質である。一重項酸素の強い酸化力は生体中の発がんなどに関与しているといわれ、また酸素の a 状態や b 状態への電子遷移は大気温度の測定に利用されている。気相中での酸素の $a^1\Delta_g - X^3\Sigma_g^-$ 間の電子遷移は強い禁制遷移のため、一重項酸素は容易に失活しない。しかし、一重項酸素と酸素分子が衝突することで、一重項酸素の消光が促進されるだけでなく、 $a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ 遷移に対応する発光が増強される衝突誘起発光過程が起きることが知られている。さらに一重項酸素は様々な気体分子と衝突した際にも衝突誘起発光が起きることが示唆されているが、定量的な実験結果はほとんど得られていない。

本研究では、一重項酸素の発光観測から衝突発光過程の起きやすさを見積もることを目的とした。一重項酸素の生成法として酸素分子の可視光域の吸収帯である二分子同時衝突誘起吸収を利用した。一重項酸素は 10 atm 以上の気体酸素に可視光のパルスレーザーを照射することで生成させ、 $a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ 遷移に対応する近赤外領域の発光の時間減衰測定を試みた。さらに、様々な気体分子と酸素の混合気体中での一重項酸素の発光観測を試み、一重項酸素の緩和過程に対する衝突分子の影響について研究した。

【実験】気体酸素を耐圧 150 気圧の高圧セルに封入し、10~100 気圧の圧力条件で実験を行った。試料として純酸素気体の他、酸素と二酸化炭素、窒素、希ガスをそれぞれ任意の圧力比で混合した気体試料に関して一重項酸素からの発光を観測した。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。発光は分光器 (SOLAR TII MS3500) 並びに近赤外用光電子増倍管 (浜松ホトニクス H10330-45) を用いて検出し、発光スペクトル測定及び発光の時間減衰測定を行った。

【結果・考察】図 1 に圧力 50 atm での 1270 nm の発光時間減衰と発光スペクトルを示す。30 atm 以上の純酸素気体では、一重項酸素の発光に対応する 1269 nm に極大を持つ幅広いスペクトルが観測され、発光の時間減衰は単一指数関数となり 50 atm でおおよそ 490 μ s となった。この発光スペクトルには酸

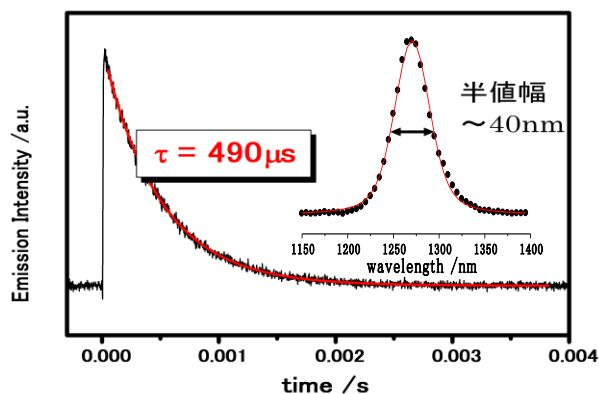


図 1 一重項酸素の 1270nm 発光の時間減衰と発光スペクトル(酸素圧力 50 atm、励起波長 630 nm)。

素単分子による回転線由来の鋭いピークは見られないことから、一重項酸素と酸素分子が衝突することで発光が増強される衝突誘起発光を観測したと考えられる。

この近赤外領域の発光に関して様々な圧力条件で測定した時間減衰と発光スペクトルから、一重項酸素の消光係数を 1.6×10^{-18} ($\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)と決定した。また、発光強度が酸素の分子数密度の2乗に比例することから一重項酸素の発光過程は衝突誘起発光によるものと解釈できる。本実験の圧力条件(10~100 atm)

での酸素中での光化学過程を図2に示す。可視光(630 nm)のパルスレーザーにより2分子同時に一重項酸素が生成され、酸素との衝突による無輻射緩和と衝突誘起発光により基底状態へ緩和していく。このように一重項酸素の緩和は、他の酸素分子との衝突により促進され、とくに放射過程である衝突誘起発光では、衝突により強い禁制遷移が解けることが示された。

図3は酸素中に CO_2 , N_2 , Xe , Kr 又は Ar をそれぞれ加えていったときの 1270 nm の発光の増加度を示す。実験は分圧が 40 atm の酸素ガスにそれぞれ他のガスを混合していき、図3の縦軸は混合前の発光強度に対する相対強度を示す。発光の増強は $\text{CO}_2 > \text{Xe} > \text{Kr} > \text{Ar} > \text{N}_2$ の順に強くなった。先行研究によると衝突誘起発光は $\text{Xe} > \text{CO}_2 > \text{Kr} > \text{Ar} > \text{N}_2$ の順に起きやすいと理論予測されているが、実験結果は CO_2 を混合したとき著しい発光の増加がみられた。これは、本実験では一重項酸素の生成過程にも酸素以外の気体が影響を及ぼしているためだと考えられる。過去の研究において O_2/CO_2 や O_2/N_2 混合気体では可視光(630 nm)の光吸収断面積の増加がみられ、特に O_2/CO_2 混合気体で著しく増加した。そのため、 O_2/CO_2 混合気体では一重項酸素の生成量が増加し、発光強度の増加が顕著になったと考えられる。この相対発光強度の増加に関して、一重項酸素の消光過程と生成過程(光吸収過程)を考慮して解析することで、各衝突分子の衝突誘起吸収の起きやすさを見積もることができる。本学会ではこれらの解析結果をもとに一重項酸素の緩和過程について定量的な議論を行う予定である。

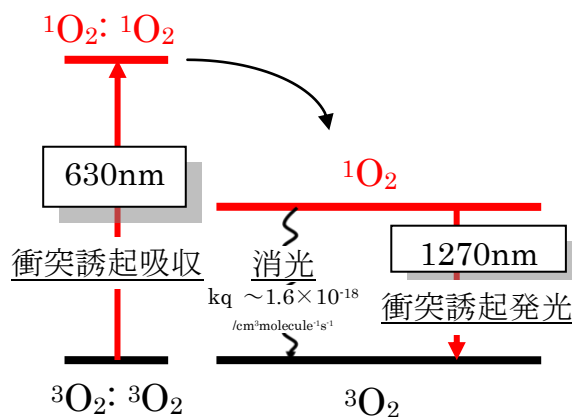


図2 一重項酸素の生成と緩和課程

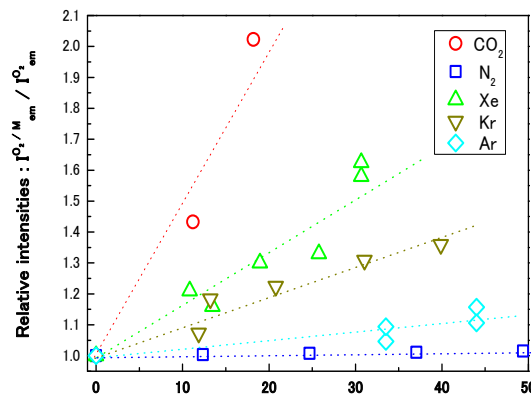


図3 O_2 との混合気体 ($M=\text{CO}_2, \text{N}_2, \text{Xe}, \text{Kr}, \text{Ar}$) の分圧に対する一重項酸素の発光強度比(酸素分圧は 40 atm 一定で、純酸素のみの発光強度を基準とした)。

[参考] E. Furui *et al.*, *Chem Phys Lett*, **2009**, 471, 45.