

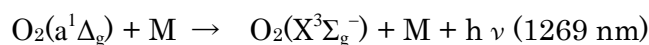
## 一重項酸素の衝突誘起発光に対する第三体の影響

(東工大院理工) ○秀森 丈寛, 赤井 伸行, 河合 明雄, 渋谷 一彦

【序】 $O_2$ 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、強い酸化力をもった長寿命の励起化学種である。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、また大気中での一重項酸素の発光は **night-glow** といった自然現象として観測されている。また  $a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g^-$  遷移の発光は溶媒など周辺環境の違いにより発光寿命が変化やスペクトルシフトを伴い、酸素分子の周囲の環境を反映するプローブとしての利用も大変興味深い。我々はこれまで、高圧気相中で  $a^1\Delta_g - X^3\Sigma_g^-$  遷移の近赤外発光測定[1]や **cavity ring-down** 法を用いた可視光領域の二分子同時衝突誘起吸収の測定[2]を通じて、酸素の可視・近赤外領域の光化学過程について研究を行ってきた。その結果、 $a^1\Delta_g - X^3\Sigma_g^-$  間の電子遷移は強い禁制遷移であるが、周囲の酸素分子と衝突することで禁制が緩み電子双極子遷移が可能となることがわかった。また、酸素以外にも様々な気体分子と衝突することで衝突誘起過程が起こることが示唆されているが、混合気体中での一重項酸素の発光過程に対する定量的な実験結果はほとんど得られていない。そこで、第三体として  $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $Xe$ ,  $Kr$ ,  $Ar$  をそれぞれ  $O_2$  中に混合した気相中で一重項酸素の発光観測 ( $a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ ) を行った。本研究では発光観測を通じ衝突誘起発光の起きやすさを定量的に見積もり、一重項酸素の発光増強に対する第三体の影響について議論する。

【実験】気体試料は耐圧 150 atm の高圧セルに封入し、10~100 atm の圧力条件で実験を行った。試料として  $O_2$  に  $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $Xe$ ,  $Kr$ ,  $Ar$  をそれぞれ任意の圧力比で混合した気体試料を用いた。一重項酸素の生成法として酸素分子の可視光域吸収帯である二分子同時衝突誘起吸収を利用し、可視光のパルスレーザーを試料に直接照射することで生成させた。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 630 nm のパルスレーザー光を用いた。発光は分光器 (SOLAR T II MS3504) 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。UV/VIS 分光分析では光路長 1 m のステンレス製高圧セルを用い吸収スペクトルを測定した。

【結果・考察】Fig 1 に一重項酸素の近赤外発光スペクトルを示す。3つのスペクトルはそれぞれ純  $O_2$  ガス (黒)、 $O_2/Xe$  混合ガス (赤)、 $O_2/CO_2$  混合ガス (青) 中で観測したものであり、酸素分圧が同じ条件 ( $P_{O_2} = 75$  atm) で測定した。純酸素で様々な圧力条件下で実験したところ、この発光スペクトルは 1269 nm にピークを持つ以下の反応式に示す衝突誘起発光 ( $a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ ) であると帰属した。



第三体(M)として Xe や CO<sub>2</sub> を混合することで発光強度が増加しているが、いずれのスペクトルもピーク波長も線幅も変化しなかった。この実験結果から第三体として Xe や CO<sub>2</sub> を混合したとき一重項酸素と第三体の衝突誘起過程により発光の増強が起きていると予測できる。

そこで、酸素との様々な混合気体中 (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Xe, Kr, Ar) で測定した 1269 nm の発光強度を測定した結果を Fig 2 に示す。縦軸は純酸素の発光強度に対する相対強度を示し、横軸は第三体と酸素との混合比を示す。発光の増強は Xe > CO<sub>2</sub> > Kr > N<sub>2</sub> > Ar の順に強くなった。この発光増強の解析には、衝突誘起発光の増強、一重項酸素生成量の増加、一重項酸素の消光の3つの過程に対する第三体の影響を考慮する必要がある。

Fig 3 に O<sub>2</sub> ガス(黒)、O<sub>2</sub>/Xe 混合ガス(赤)、O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 混合ガス(青)の 500 ~ 670 nm での 1 m 光路長のセルを用いた吸収スペクトル測定の結果を示す。3つのピークは酸素の代表的な衝突誘起吸収帯であり、吸収スペクトルの変化は見られなかった。よって今回用いた励起光 630 nm での吸収量の変化はなく、第三体は一重項酸素(a<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>)の生成量に影響しないことが分かった。また過去の報告から第三体は一重項酸素(a<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>)の消光にほとんど影響を与えないことから、Fig 2 で示された発光強度の増強は、衝突誘起発光の増強によるものだといえる。つまり、第三体の衝突誘起発光の増強は Xe > CO<sub>2</sub> > Kr > N<sub>2</sub> > Ar の順に強いといえる。Minaev らの理論予測[3]によると衝突誘起発光は Xe > Kr > N<sub>2</sub>, Ar の順に起きやすいとされており、実験結果との一致が見られた。この傾向は第三体の分極率の大きさに対応している。本学会では第三体の衝突誘起発光を定量的に解析した結果をもとに分極率との相関について議論する予定である。

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

[2] A. Ida et al., *Chem. Phys. Lett.* **2010**, 488, 130.

[3] B F. Minaev et al., *Int. J. Quantum Chem.* **2009**, 109, 500.

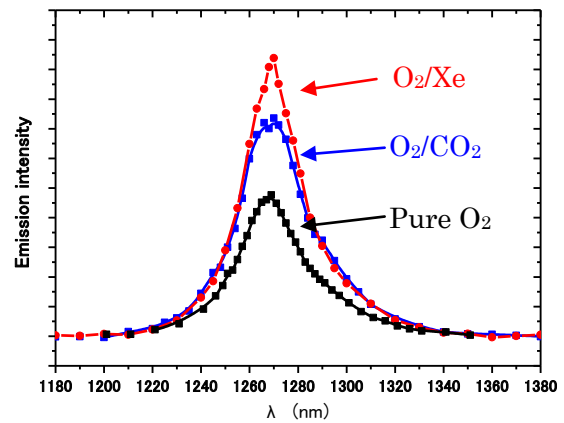


Fig 1. 一重項酸素の発光スペクトル  
P<sub>O<sub>2</sub></sub>=75 atm, P<sub>Xe</sub>/P<sub>O<sub>2</sub></sub> ~33 %, P<sub>CO<sub>2</sub></sub>/P<sub>O<sub>2</sub></sub> ~33%

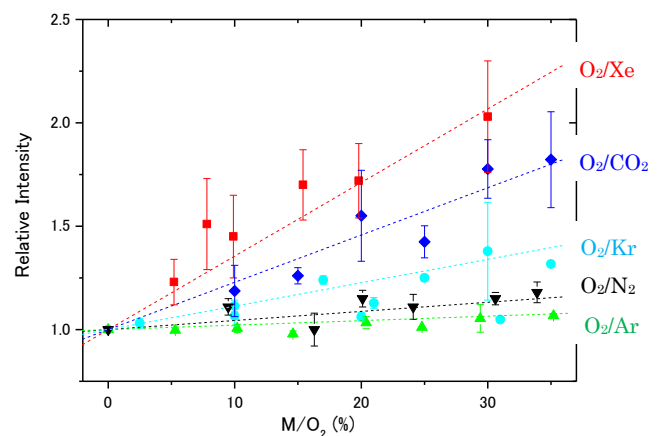


Fig 2. O<sub>2</sub> との混合気体 (M=CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Xe, Kr, Ar) の分圧に対する一重項酸素の相対発光強度

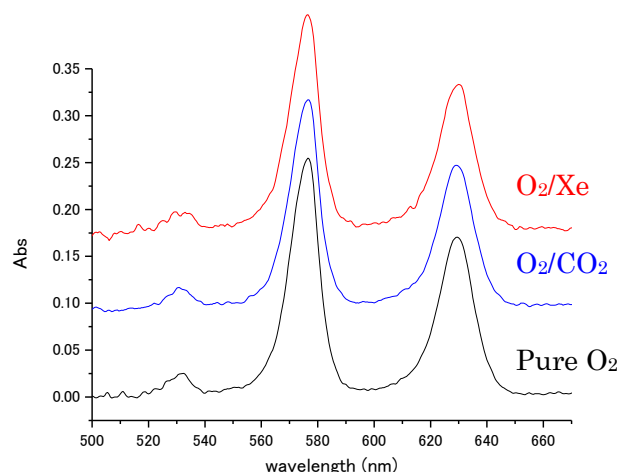


Fig 3. O<sub>2</sub> 及び混合気体 (O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>/Xe,) の吸収スペクトル