

ダイオキシン類の気相における内部転換と項間交差

(広島大院・総合科学) 伊藤 隆夫、橋本 龍宗

Internal conversion and intersystem crossing of dioxins in the vapor phase

(Hiroshima Univ.) Takao ITOH, Ryuso HASHIMOTO

【序】環境汚染物質として知られているダイオキシン類の内、Dibenzo-*p*-dioxin (DBD), 2-Chlorodibenzo-*p*-dioxin (2CDBD), Dibenzofuran (DBF), 2-Chlorodibenzofuran (2CDBF), 2,8-Dichlorodibenzofuran (28CDBF) の5種の分子の吸収、蛍光、蛍光励起、ピアセチル増感リン光励起スペクトルを気相中で測定し、気相での電子緩和過程を調べた。その結果、Dibenzofuran類 (DBF, 2CDBF, 28CDBF) では S_1 からの主な無輻射過程は内部転換と項間交差であり、両速度とも励起エネルギー増加と共に顕著な増加は示さないが、Dibenzo-*p*-dioxin 類 (DBD, 2CDBD) では S_1 からの主な無輻射過程は内部転換であり、内部転換速度は励起エネルギー増加と共に指数関数的に増大するが、項間交差速度はさほど増加しないことが分かった。

【実験】試料は市販品を再結晶、減圧昇華、カラムなどにより精製し、発光は Spex Fluorolog-3 により測定した。全ての分子について溶液中での吸収スペクトルと補正励起スペクトルが一致していることを確認した。項間交差収率の求め方は既報[1]に示した。

【結果と考察】Fig. 1 に DBF 気体の種々の励起波長で測定した蛍光スペクトルを示す。短波長励起では蛍光が赤方偏移することから試料は無衝突状態であることが分かる。励起波数 ν での蛍光収率 $\Phi_F(\nu)$ と項間交差収率 $\Phi_{ISC}(\nu)$ は 1 と 2 式で与えられる。

$$\Phi_F(\nu) = k_F / [k_F + k_{IC}(\nu) + k_{ISC}(\nu)], \quad (1)$$

$$\Phi_{ISC}(\nu) = k_{ISC}(\nu) / [k_F + k_{IC}(\nu) + k_{ISC}(\nu)], \quad (2)$$

ここで k_F , $k_{IC}(\nu)$, $k_{ISC}(\nu)$ はそれぞれ励起波数 ν での S_1 の自然輻射速度、 $S_1 \rightarrow S_0$ 内部転換速度、 $S_1 \rightarrow T_1$ 項間交差速度定数である。 $k_F \ll k_{ISC}(\nu) + k_{IC}(\nu)$ の条件から 3 と 4 式が得られる。

$$k_{ISC}(\nu) = k_F \times \Phi_{ISC}(\nu) / \Phi_F(\nu) \quad (3)$$

$$k_{IC}(\nu) \cong k_F \times [1 - \Phi_{ISC}(\nu)] / \Phi_F(\nu) \quad (4)$$

k_F 値は励起波長には基本的に依存しないので、 $k_{ISC}(\nu)$ と $k_{IC}(\nu)$ の相対値が求まる。

Fig. 2 に DBD 気体の吸収、蛍光励起、ピアセチル増感リン光励起スペクトルを示した。吸収に比べ励起と増感リン光励起スペクトルの相対強度が短波長側で著しく低くなっていることが分かる。各励起波長での相対的 $\Phi_F(\nu)$ と $\Phi_{ISC}(\nu)$ は、それぞれ補正した蛍光励起と増感リン光励起スペクトルを吸収スペクトルで割ることにより求めた。Fig. 3 に5種のダイオキシン類気体の $\Phi_{ISC}(\nu)$ の励起波数 ν 依存性を示した。Dibenzofuran 類 (DBF, 2CDBF, 28CDBF) では $\Phi_{ISC}(\nu)$ は励起波長を変えてもほとんど変化しないが、Dibenzo-*p*-dioxin 類 (DBD, 2CDBD) では励起エネルギー増加と共に著しく減少することが分かる。

Fig. 4 に 3 と 4 式から求めた DBD と 2CDBD の $k_{ISC}(\nu)$ と $k_{IC}(\nu)$ の相対値の励起波数依存性を示した。これらの分子では S_1 からの内部転換速度 $k_{IC}(\nu)$ は励起エネルギー増加と共に著しく増加するが、項間交差速度 $k_{ISC}(\nu)$ はあまり変化しないことが分かった。一方、DBF, 2CDBF, 28CDBF では $k_{ISC}(\nu)$ と $k_{IC}(\nu)$ は共に励起エネルギーに対し大きな変化は示さない。

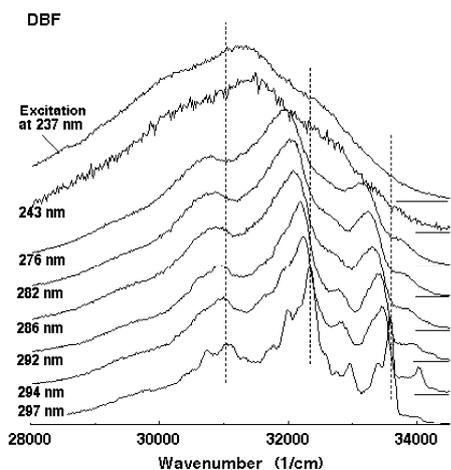


Fig. 1 Corrected fluorescence spectra of DBF vapor at 0.3 Torr and 80 °C following the excitation at different wavelengths.

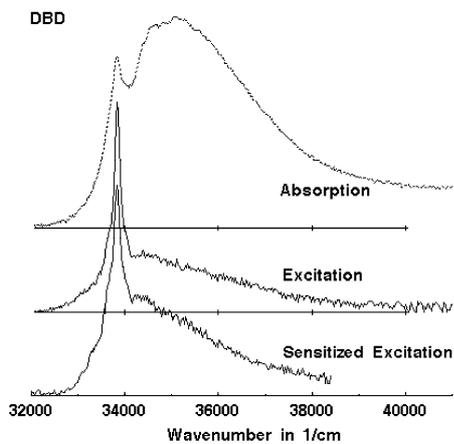


Fig. 2 Absorption, corrected fluorescence excitation and biacetyl sensitized phosphorescence excitation spectra of DBD vapor at 95 °C.

【文献】

[1] T. Itoh, *J. Molec. Spectrosc.* **274** (2012) 9.

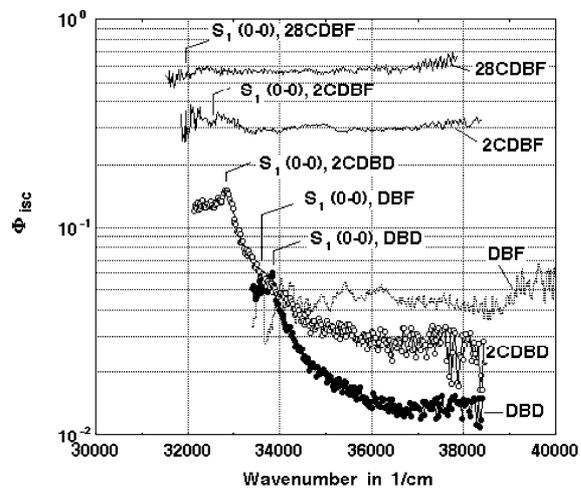


Fig. 3 Intersystem crossing yields of five dioxin vapors plotted as a function of excitation energy.

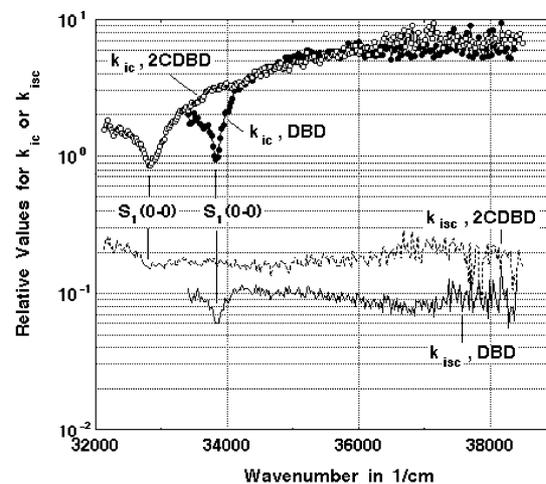


Fig. 4 Relative values for k_{ic} and k_{isc} of DBD and 2CDBD vapors plotted as a function of excitation energy.