

混合気体中での O₂ a-X, b-X 衝突誘起遷移に対する第三体効果

(東工大院理工) 秀森 丈寛, 赤井 伸行, 河合 明雄, 渋谷 一彦

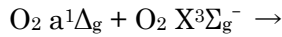
The effect of foreign gases on O₂ a-X and b-X collision-induced transitions
in gas mixtures

(Tokyo Tech) Takehiro Hidemori, Nobuyuki Akai, Akio Kawai, Kazuhiko Shibuya

【序】酸素は地球大気の主成分であり、生命活動に欠かせない分子である。本研究では酸素の特徴的な電子遷移である衝突誘起遷移に注目した。特に酸素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、これらの関与する a-X 発光過程及び b-X 光吸収過程について注目した。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、大気中での一重項酸素の発光は air-glow といった自然現象として観測されている。また、酸素の b-X 光吸収は、大気中の酸素濃度や大気温度測定などの大気観測における基準として重要な吸収帯である。これらの電子遷移過程は、基底状態の酸素はスピン三重項状態 ($X^3\Sigma_g^-$) に対し、スピン一重項状態の励起状態 ($a^1\Delta_g, b^1\Sigma_g^+$) への遷移のため禁制遷移である。しかし、酸素分子は光吸収や発光の際、周囲の酸素分子と衝突することで禁制が緩み光吸収・発光強度の増強を引き起こす。この遷移は衝突誘起遷移と呼ばれ、そのメカニズムは大変興味深い。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遷移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増強や酸素の光吸収増加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 CO₂, N₂, Xe, Kr, Ar をそれぞれ O₂ 中に混合した気相中で一重項酸素の発光観測 ($a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g^-$) 及び光吸収測定 ($b^1\Sigma_g^+ \leftarrow X^3\Sigma_g^-$) を行った。本研究では高圧混合気相中での酸素の電子遷移の増強効果を定量的に見積もり、a-X, b-X 衝突誘起遷移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、30-100 atm の圧力条件で実験を行った。O₂ に CO₂, N₂, Xe, Kr, あるいは Ar を混合した気体を試料として用いた。酸素分子の可視光域吸収帯である二分子同時二電子遷移光吸収を利用し、可視光のパルスレーザー光を試料に直接照射することで一重項酸素を生成させた。励起光源は、ナノ秒 YAG レーザー励起の色素レーザーからのパルスレーザー可視光を用いた。一重項酸素からの近赤外域の発光は、分光器 (SOLAR TII 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、発光分散スペクトル測定及び発光時間減衰測定を行った。UV/VIS 分光分析 (StellarNet, EPP2000, 1 nm resolution) 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。

【結果と考察】Fig 1 の 3 つのスペクトルはそれぞれ純 O₂ ガス (黒)、O₂/Xe 混合ガス (赤)、O₂/CO₂ 混合ガス (青) 中にレーザー光を照射したのちの近赤外発光スペクトルである。酸素分圧が同じ条件 (P_{O₂} = 75 atm) で測定した。純酸素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。



$\text{O}_2 \text{ X}^3\Sigma_g^- + \text{O}_2 \text{ X}^3\Sigma_g^- + h\nu(1269 \text{ nm}) \quad k_{\text{cie},\text{O}_2}^{a,0-X,0}$
 第三体(M)として Xe や CO₂ を混合することで発光強度が増加している。また、混合気体の吸収スペクトル測定から 630 nm の吸光度変化は見られなかったことから、一重項酸素の生成量は第三体の影響を受けないことが分かった。つまり、第三体として Xe や CO₂ を混合したとき以下の反応式に示す一重項酸素の発光の増強が起きていると考えられる。

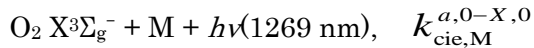
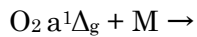
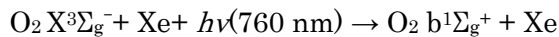


Fig 2 に第三体と酸素の混合比を変化させたときの一重項酸素の発光強度の変化を示す。第三体による衝突誘起発光強度 ($I_{\text{em}}^{\text{O}_2/\text{M}}$) と純酸素による衝突誘起発光強度 ($I_{\text{em}}^{\text{O}_2}$) の比は以下のように表わすことができる。

$$\frac{I_{\text{em}}^{\text{O}_2/\text{M}} - I_{\text{em}}^{\text{O}_2}}{I_{\text{em}}^{\text{O}_2}} = \frac{k_{\text{cie},\text{M}}^{a,0-X,0}}{k_{\text{cie},\text{O}_2}^{a,0-X,0}} \times \frac{n(\text{M})}{n(\text{O}_2)}$$

この式から、傾きに対応する第三体の衝突誘起発光の効率 ($k_{\text{cie},\text{M}}^{a,0-X,0}/k_{\text{cie},\text{O}_2}^{a,0-X,0}$) を得た。衝突誘起発光の効率は Xe > CO₂ > Kr > N₂ > Ar の順に強く、既報の酸素の衝突誘起発光速度定数[1]から、第三体の衝突誘起発光速度定数を初めて見積もることができた[2]。

Fig 3 に b-X 遷移に対応する吸収スペクトルを示す。純酸素中では、b-X 遷移は a-X 遷移と比べ衝突誘起吸収が顕著に見られないが、O₂/Xe 混合気体中では著しい吸光度の増強が見られた。他の混合気体中では、このような吸光度の増強は起きなかった。様々な O₂/Xe 混合比における吸光度測定より、以下の反応式に示すような Xe の衝突誘起吸収の増強効果を見積もった。



その結果、Xe は O₂ に対しておよそ 3 倍の衝突誘起による光吸収増強を示すことが分かった。

本学会では、第三体の衝突誘起遷移の増強効果を定量的に解析した結果をもとに a-X, b-X 衝突誘起遷移の各々のメカニズムについて議論する予定である。

[1] J. Wildt et al., *Chem. Phys.* **1992**, *159*, 127.

[2] T. Hidemori et al., *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 2032.

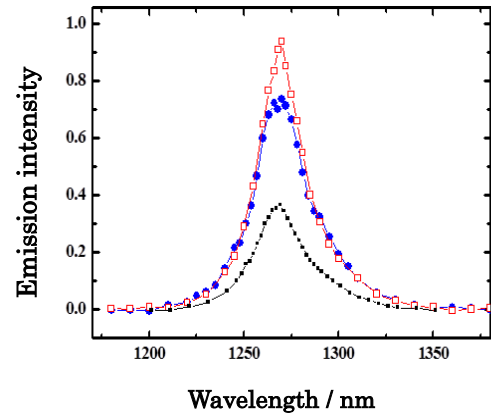


Fig 1. 一重項酸素の発光スペクトル
 $P_{\text{O}_2}=75 \text{ atm}$, $P_{\text{Xe}}/P_{\text{O}_2} \sim 33 \%$, $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{O}_2} \sim 33\%$

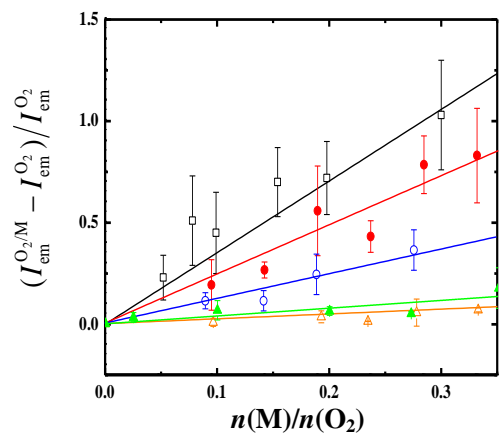


Fig 2. O₂ との混合気体 (M=CO₂ (●), N₂ (▲), Xe (□), Kr (○), Ar (△)) の混合比 $n(\text{M})/n(\text{O}_2)$ に対する一重項酸素の発光強度

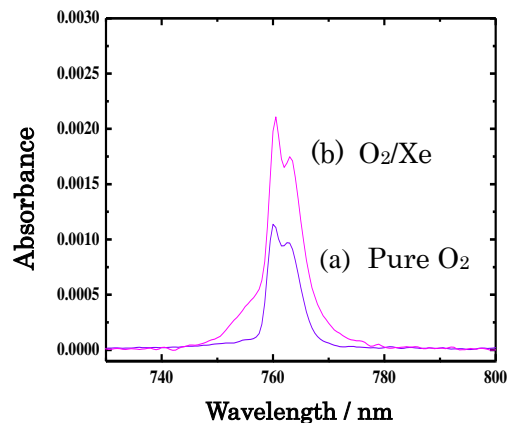


Fig 3. O₂ $\text{b}^1\Sigma_g^+ \leftarrow \text{X}^3\Sigma_g^-$ の光吸収スペクトル
 (a) $P_{\text{O}_2}=45 \text{ atm}$, (b) $P_{\text{O}_2}=45 \text{ atm}$, $P_{\text{Xe}}=16 \text{ atm}$