

積分球を用いた一重項酸素の絶対発光量子収率測定

(群馬大院・工¹, 群馬大院・理工², 浜松ホトニクス(株)³) ○長谷部直哉¹, 鈴木博洋², 鈴木健吾³, 吉原利忠², 堀内宏明², 奥津哲夫², 飛田成史²

Absolute measurements of phosphorescence quantum yields of singlet oxygen by using an integrating sphere instrument

(Graduate School of Engineering¹, Graduate School of Science and Technology², Gunma Univ.; Hamamatsu Photonics K. K.³) ○Naoya Hasebe¹, Hiromi Suzuki², Kengo Suzuki³, Toshitada Yoshihara², Hiroaki Horiuchi², Tetsuo Okutsu², Seiji Tobita²

【序】一重項酸素は活性酸素の一種であり、励起三重項状態の光増感剤と酸素分子間のエネルギー移動反応によって生成する。一重項酸素は生物学的、光化学的過程において重要な役割を果たしているため、一重項酸素の光物理特性に関する知見を得ることは重要である。本研究では、一重項酸素の光物理特性の一つとして発光量子収率に注目した。

発光量子収率を測定する方法には、相対法と絶対法がある。現在、相対法を用いた一重項酸素の発光量子収率の報告はあるが、絶対法を用いた測定の報告はほとんど行われていない^[1]。そこで、本研究では積分球を用いた絶対法による一重項酸素の発光量子収率測定の確立を目的とした。また、様々な溶媒中の一重項酸素のりん光速度定数(k_r)および項間交差速度定数(k_{nr})を求め、一重項酸素の光物理的性質を明らかにすることを目的とした。一重項酸素の絶対発光量子収率は、式(1)のように表すことができる。ここで、 $\Phi_p^{1\Delta}$ 、 ϕ_{isc} 、 $\phi^{1\Delta}$ 、 k_r 、 k_{nr} 、 k_q 、 $[S]$ および $\tau_p^{1\Delta}$ は、それぞれ一重項酸素の絶対発光量子収率、光増感剤の項間交差量子収率、一重項酸素の生成量子収率、一重項酸素の放射速度定数、無放射速度定数、増感剤による消光速度定数、増感剤濃度および一重項酸素のりん光寿命である。

$$\Phi_p^{1\Delta} = \phi_{isc} \cdot \phi^{1\Delta} \cdot \phi_p = \phi_{isc} \cdot \phi^{1\Delta} \cdot \frac{k_r}{k_r + k_{nr} + k_q[S]} = \phi_{isc} \cdot \phi^{1\Delta} \cdot k_r \cdot \tau_p^{1\Delta} \quad (1)$$

【実験】 Fig. 1 に、本研究で用いた光増感剤 platinum (II) meso-tetra(pentafluorophenyl)porphine (PtTFPP)の構造を示す。溶媒には、四塩化炭素(CCl₄)、二硫化炭素(CS₂)、トルエン(Ph-CH₃)、クロロベンゼン(Ph-Cl)、ブロモベンゼン(Ph-Br)、ヨードベンゼン(Ph-I)、クロロホルム(CHCl₃)、重クロロホルム(CDCl₃)、アセトニトリル(CH₃CN)、重アセトニトリル(CD₃CN)、エタノール(EtOH)、重エタノール(EtOD)の 12 種類を用いた。

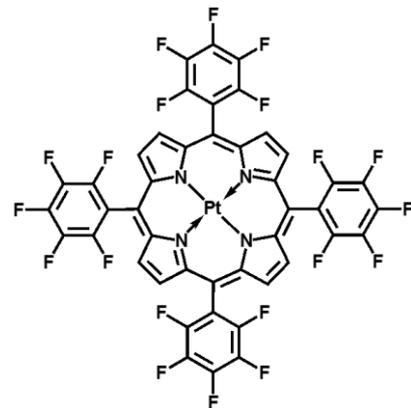


Fig. 1 PtTFPP の構造

【結果と考察】 Table 1 に、各溶媒中の一重項酸素の絶対発光量子収率(Φ_p^{1A})、りん光寿命(τ_p^{1A})、放射速度定数(k_r)および無放射速度定数(k_{nr})を示す。ここで、 k_r および k_{nr} は、式(1)において $\phi_{sc}=\phi^{1A}=1$ と仮定し、各溶媒中の τ_p^{1A} を用いて算出した。Table 1 より、 Φ_p^{1A} の値は溶媒依存性が著しいことが分かる。CCl₄ および CS₂ 中では、増感剤濃度依存性の検討を行ったところ、増感剤濃度の増加に伴って Φ_p^{1A} の減少が観測された。このことから、これらの溶媒中では一重項酸素が増感剤によって消光されていることが分かった。その消光速度定数(k_q)は、CCl₄ 中で $8.1 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、CS₂ 中で $1.3 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ であった。重水素化溶媒中では、非重水素化溶媒中と比べて Φ_p^{1A} は大きく増加した。これは、C-H と C-D 伸縮振動および O-H と O-D 伸縮振動のエネルギー差に起因すると考えられる。すなわち、O₂(¹Δ_g)から溶媒への Electronic-to-Vibrational energy transfer (e-v エネルギー移動)の Franck-Condon factor の違いに起因すると考えられる^[3]。ここで、積分球を用いた絶対発光量子収率測定の下限值について、0.01 以下の信頼性についてはまだ検証されていない^[6]。そこで本報告では、 $\Phi_p^{1A} < 10^{-2}$ である溶媒中は相対法を併用し、絶対法による一重項酸素の発光量子収率測定 of 正確性の検討も行った。

Table 1. 各溶媒中の一重項酸素の絶対発光量子収率(Φ_p^{1A})、りん光寿命(τ_p^{1A})、放射速度定数(k_r)および無放射速度定数(k_{nr})

Solvent	[PtTFPP] / 10 ⁵ M	Φ_p^{1A}	$\tau_p^{1A} / \mu\text{s}$	$k_r / 10^{-1} \text{ s}^{-1}$	k_{nr} / s^{-1}
CCl ₄	7.2	6.3×10^{-3}	$3.40 \times 10^{4[1]}$	5.5	2.9×10^1
	2.9	1.0×10^{-2}			
	2.2	1.2×10^{-2}			
	1.5	1.3×10^{-2}			
	0.73	1.6×10^{-2}			
CS ₂	9.0	9.1×10^{-3}	$4.50 \times 10^{4[2]}$	12	2.1×10^1
	3.7	1.8×10^{-2}			
	2.7	2.2×10^{-2}			
	1.8	2.7×10^{-2}			
	0.95	3.6×10^{-2}			
Ph-CH ₃	—	2.5×10^{-5}	32.2	7.8	3.1×10^4
Ph-Cl	—	4.0×10^{-5}	51 ^[3]	7.8	2.0×10^4
Ph-Br	—	4.3×10^{-5}	44.9	9.6	2.2×10^4
Ph-I	—	3.1×10^{-5}	28.1	11	3.6×10^4
CHCl ₃	—	1.1×10^{-4}	177	6.2	5.7×10^3
CDCl ₃	—	3.4×10^{-4}	640 ^[3]	5.3	1.6×10^3
CH ₃ CN	—	2.4×10^{-5}	83.0	2.9	1.2×10^4
CD ₃ CN	—	4.9×10^{-4}	1625 ^[4]	3.2	6.2×10^2
EtOH	—	2.7×10^{-6}	15.7	1.7	6.4×10^4
EtOD	—	4.5×10^{-6}	31 ^[5]	1.4	3.2×10^4

【参考文献】

- [1] O. Shimizu *et al.*, *Chem. Lett.*, **1999**, 67-68.; [2] C. Schweitzer, R. Schmidt, *Chem. Rev.*, **2003**, *103*, 1685-1757.; [3] J. R. Hurst and G. B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 5756-5760.; [4] R. L. Jensen *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 8098-8105.; [5] D. Baumer *et al.*, *Chem. Phys.*, **2002**, *285*, 309-318.; [6] K. Suzuki *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2009**, *11*, 9850-9860.