

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成30年6月6日現在

機関番号：12605

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26410006

研究課題名(和文) 活性酸素に着目した錯体形成に起因する光反応の分光研究

研究課題名(英文) Spectroscopic study on photo-reaction of active oxygen complex

研究代表者

渋谷 一彦 (SHIBUYA, KAZUHIKO)

東京農工大学・大学院生物システム応用科学府・客員教授

研究者番号：30126320

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：マイナス195℃まで冷却可能な低温分光測定装置を製作し、液体酸素の吸収スペクトルを様々な条件で測定した。液中で遭遇し、形成する衝突錯体を光励起で2電子遷移を誘起させ、励起分子ペアを生成する衝突誘起光吸収(CIA)で活性酸素2分子を同時生成させた。200-800 nm領域の11本のCIA吸収帯を研究対象とした。純酸素系と酸素/アルゴン混合系でCIA吸収のピーク波長での光吸収断面積()を決定した。気体酸素について得られたCIA吸収の値と一致し、気相衝突で形成する衝突錯体ペアに起こるCIA吸収も、多数の溶媒分子に囲まれた液体環境下でのCIA光吸収も、光吸収強度は同一の解析式で定量評価できた。

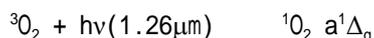
研究成果の概要(英文)：I constructed a spectroscopic chamber which could be cooled down to -195°C and analyzed quantitatively the absorption spectra of liquid oxygen. Two oxygen molecules in the excited singlet states were generated simultaneously by single photon absorption through the collision-induced light absorption (CIA). The CIA bands measured in the 200-800 nm region were studied. The light absorption cross sections () at the peaks of the CIA bands were determined in pure oxygen and oxygen/rare gas mixture liquid systems. The values accord with the corresponding values determined in the gas system. The CIA cross sections in both the liquid and gas phases could be expressed by an identical analytical equation, though the physical environments are quite different and the number densities in the systems changes in three orders of magnitude. One could estimate the absorbance through the equation by introducing the number density of oxygen molecules in both the liquid and gas systems.

研究分野：物理化学

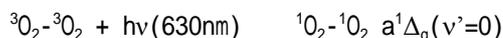
キーワード：活性酸素 一重項酸素 衝突錯体 二電子同時遷移 可視紫外分光

1. 研究開始当初の背景

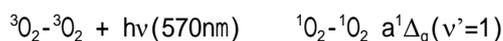
液体酸素が淡い青色を呈することは広く知られている。しかし、その色の起源が酸素の衝突分子ペア (O_2-O_2) の同時2電子遷移による可視光吸収である事実は意外と知られていない。活性酸素の一種である一重項酸素 1O_2 $a^1\Delta_g$ が $1.27\mu m$ の近赤外領域でりん光を発生して基底三重項分子 O_2 $X^3\Sigma_g^-$ (3O_2) に戻るプロセスは光化学に従事する研究者にとって周知の事実であろう。その逆過程として酸素分子は $1.26\mu m$ の近赤外光を吸収する。



単体の酸素分子は可視光を吸収しないため無色透明であるが、液体酸素には衝突分子ペア ($^3O_2-^3O_2$) が多く存在し、 $1.26\mu m$ の2光子分のエネルギーに対応する $630nm$ (赤色) を衝突分子ペア ($^3O_2-^3O_2$) が1光子吸収する。その結果、活性酸素 1O_2 $a^1\Delta_g$ 2分子を同時生成する。



酸素分子ペアはこの赤色光に加えて振動励起した酸素分子ペア $^1O_2-^1O_2$ $a^1\Delta_g(v'=1)$ を生成する黄色 ($570nm$) の可視光も吸収する。



さらに、他の活性酸素 1O_2 $b^1\Sigma_g^+$ の生成に寄与する分子ペア $^1O_2 a^1\Delta_g-^1O_2 b^1\Sigma_g^+(v')$ や分子ペア $^1O_2 b^1\Sigma_g^+-^1O_2 b^1\Sigma_g^+(v')$ を同時生成する紫外-可視光も吸収する。これら衝突分子ペアによる多くの混合色吸収線の補色として液体酸素は淡い青色を呈す。

しかしながら、衝突酸素分子ペアによる可視光の1光子吸収は同時2電子遷移過程を引き起こすメカニズムは未だ解明されていない。一方、大気温暖化分子のモニターを含め地球大気の散乱太陽光の光路長の校正にこの衝突酸素分子ペアによるこれら吸収線が利用されている。

2. 研究の目的

本研究では活性酸素の一種である一重項酸素に関して筆者らが従来手掛けてきた研究を基礎に、酸素の錯体形成と活性酸素の生成と消失に係る光反応を分光学的手法で研究する。低温分光測定装置を製作し、可視-紫外1光子吸収で誘起される同時2電子遷移過程を解析し、一重項酸素の生成量子収率決定に必要な動力学的パラメータの導出とモデル検証を実施し、生体や各種環境でその関与が指摘されている活性酸素による光酸化反応の機構解

明に資する。従来実施されてきた気相での定量解析に加え、液相での実験を実施し、その全体像をとらえるモデルを含めた研究を実施する。

3. 研究の方法

本研究の主要設備備品である低温分光測定装置を特別仕様で作製する。この装置は、酸素が液化する -190 より高温で液体となる一般試料の吸収および発光スペクトルの測定が可能な汎用装置である。本研究では、筆者らが 100 気圧以下の気相研究で実施してきた衝突酸素分子ペアの極限としての凝縮相として、液体酸素ならびに希ガス溶媒に溶解した酸素を研究対象とする。

作製した低温分光測定装置を用いて、一重項酸素の生成と緩和に関する各種スペクトルを純酸素および様々な分子の添加条件下で近赤外～紫外域で測定する。酸素の錯体形成に係る光反応を分光学的手法で研究すると同時に、りん光量子収率を決定するパラメータを得る。また、一般の原子・分子との衝突によるりん光誘起の効率が理論と実験で一致するのに対して、衝突誘起効率が理論値より1桁大きいことを既に申請者が明らかとしたキセノンを媒質とした実験も行う。キセノン液体中の凝縮相で特異性が観測されるか否かを明らかにする。さらに、低温マトリックス単離法による赤外・可視・紫外分光実験も合わせて行う。本申請者が提唱している光吸収モデルを検証する。様々な分子を添加した液体酸素の可視紫外領域で吸収スペクトルを測定する。

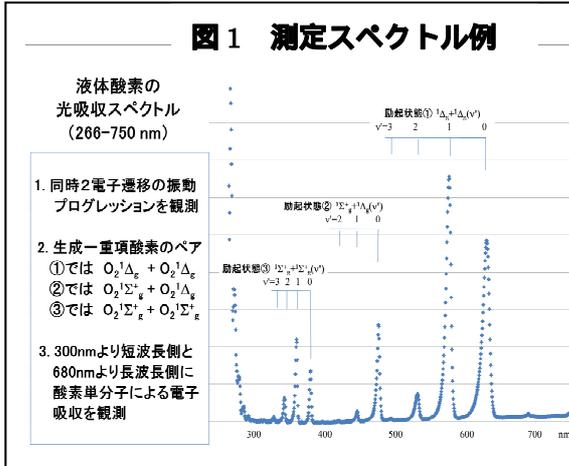
低温固体中での酸素分子錯体の吸収スペクトル及び一重項酸素のりん光スペクトル・りん光励起スペクトルを純酸素および様々な分子の添加条件下で近赤外～可視-紫外部領域で測定する。同様に、固体中でのりん光量子収率に関する動力学的パラメータを得、結果を気相、液相の結果と照らし合わせて検討する。

さらに活性酸素の係る関連分野から情報を収集し、将来の基礎科学における研究課題を提案する。

4. 研究成果

初年度に $-195 \sim +40$ で温度制御が可能な分光測定装置を製作し、翌年度から液体酸素の吸収スペクトルの測定を始めた。液中で遭遇した分子ペアを光励起し、励起分子ペアを生成する衝突誘起光吸収(CIA)の同時2電子遷移で活性酸素を同時に2分子生成させ

た。200-800nmで観測される酸素の衝突錯体によるCIA吸収帯を研究対象とした。酸素のみの液体 (-186 °C) のCIA光吸収スペクトル (図1) 中の11本のブロードなCIA吸収バンド (半値全幅 4 ~ 11nm) の線形解析を行った。



このスペクトル中で、300nmより短波長領域に振り切れる強度で観測されるバンドは、酸素単体による一重項酸素 $^1O_2\ c^1\Sigma_u^-$ への禁制電子遷移(Herzberg system)である。



大気圧条件下でも長光路でない観測が困難な極めて弱い電子遷移が媒質で誘起されたものである。この一重項酸素は $a^1\Delta_g^-$ と $b^1\Sigma_g^+$ 等の酸素単体の低い励起一重項分子と異なり余りその光化学的挙動は従来研究されていない。

一方、図1の680nmより長短波長側に認識される微弱なバンドは、酸素単体による一重項酸素 $^1O_2\ b^1\Sigma_g^+$ への電子遷移である。この電子遷移は $^1O_2\ a^1\Delta_g$ への電子遷移と異なり、他の分子に誘起される衝突誘起光吸収はほとんど起こらないとされている。事実、図1の本研究結果においても痕跡程度に確認されているに過ぎない。

310-640nmの領域で観測されるブロードなCIA吸収バンドの内の主な5本に対する定量結果を既報の気体酸素に対する結果と比較したのが表1である。表中で $\Delta-\Delta(v=0)$ 等の略号は電子振動遷移 $^3O_2-^3O_2 + hv$ (630 nm) $^1O_2-^1O_2\ a^1\Delta_g(v'=0)$ 等で生成する励起状態を示す。ピーク波長での光吸収断面積(σ_{CIA})を次の解析式に従って決定した。

$$[CIA光吸収による吸光度の実測値] = [CIA光吸収断面積\sigma_{CIA}] \times [酸素分子の数密度]^2 \times [光路長]$$

表1 CIA断面積の気相データとの比較

ピーク波長 nm	生成する励起状態 電子・振動	液体酸素 CIA断面積	気体酸素 CIA断面積 文献平均値
630.0	$\Delta-\Delta(v=0)$	6.9	7.3
577.3	$\Delta-\Delta(v=1)$	9.4	11
532.2	$\Delta-\Delta(v=2)$	1.0	1.0
477.3	$\Delta-\Sigma(v=0)$	3.7	6.6
380.2	$\Sigma-\Sigma(v=0)$	2.0	2.1

断面積単位: $\times 10^{-46}\ cm^5\ molecule^{-2}$

表1から明らかなように、気体酸素の多くの実験で得られたCIA光吸収の平均 σ_{CIA} 値と本研究で得られた液体酸素の σ_{CIA} 値とほぼ一致する研究結果が得られた。

気相での二体衝突ペアに起こるCIA光吸収も、多数の溶媒分子と接触する液体酸素中でのCIA光吸収も、上記の単一解析式で定量解析が可能であったことは予想外であった。なぜなら、気体実験においては高圧領域で既に[CIA光吸収による吸光度の実測値]の二乗依存性が破綻していたからである。

気液両相の3桁異なる数密度範囲の任意数密度で、各ピーク波長で共通した σ_{CIA} 値を用いて単一の解析式で光吸収強度を見積れることを示す。本液相実験で決定された σ_{CIA} 値は、630.0 および577.3 nmでそれぞれ(6.9 ± 0.4) および(9.4 ± 0.5)であった(単位: $\times 10^{-46}\ cm^5\ molecule^{-2}$)。対応する気相の研究(論文8報の平均値)から得られた σ_{CIA} 値は、それぞれ(7.3 ± 0.6) および(11.5 ± 1.5)であり、気液両相での測定から導かれた値は一致した。さらにアルゴン溶媒で希釈された液体酸素の値も一致した。酸素分子ペアの周囲に他分子が連続的に存在する液相CIA光吸収と、酸素分子ペアの周囲が真空に近い気相CIA光吸収が酸素分子の数密度だけに依存して統一的に解析できることを立証した。今後は、本研究期間内に成果を出せなかったキセノンを溶媒とした実験を実施する。キセノンは一重項酸素と相互作用が強い貴ガスである。

さらに、気相で提案された準平衡光吸収モデル「可視光が吸収できる衝突酸素2量体と可視光を吸収できない酸素単体が平衡状態を仮定」が液相でも適用できるかを検討した。モデルで報告されている解離定数

(6.8×10^{21} molecules cm^{-3})と衝突酸素二量体の光吸収断面積 ($5.6 \times 10^{-24} \text{cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$)を用いて計算すると本研究での実験条件での吸光度は1.13である。この値は上述のCIAモデルで得られる吸光度0.99と誤差の範囲内で一致し、気液両相で両モデルは矛盾なく吸光度を見積もれた。しかし両モデルの物理的描像は異なり、現在その解釈の違いを検討中である。

以下に、遷移強度の振動依存について考察する。これまで8報ほどの衝突誘起光吸収の定量測定が専門誌に公表されているが、観測された強度異常に関する指摘と考察が全くなされていないのは驚きであった。まず、本液体酸素の測定で得られた σ_{CIA} 断面積値の分布と相対値を表2に示す。

表2 CIA断面積の強度分布と振動依存

生成した 励起状態 電子・振動	液体酸素 CIA吸収 断面積	強度分布 %	振動依存 相対値
$\Delta-\Delta(v=0)$	6.9	25	100
$\Delta-\Delta(v=1)$	9.4	34	136
$\Delta-\Delta(v=2)$	1.0	4	14
$\Delta-\Sigma(v=0)$	3.7	13	100
$\Delta-\Sigma(v=1)$	0.4	1	11
$\Delta-\Sigma(v=2)$	0.05	0.1	1
$\Sigma-\Sigma(v=0)$	2.0	7	100
$\Sigma-\Sigma(v=1)$	3.2	12	160
$\Sigma-\Sigma(v=2)$	0.9	3	45

断面積単位: $\times 10^{-46} \text{cm}^5 \text{ molecule}^{-2}$

表中で強度分布は全断面積($\Delta-\Delta(v=0,1,2)$, $\Delta-\Sigma(v=0,1,2)$, $\Sigma-\Sigma(v=0,1,2)$)の各 σ_{CIA} 値の総和)に対する各 σ_{CIA} 値の割合である。また振動依存性で示した値は各電子遷移0-0遷移を基準値100とした場合の相対値で示す。

まず可視-紫外領域の同時2電子遷移としては ${}^1\text{O}_2-{}^1\text{O}_2$ $a^1\Delta_g$ を生成する衝突誘起が主であり、その割合は63%である。この結果は、近赤外-可視領域で観測される衝突誘起の1電子遷移では ${}^1\text{O}_2$ $a^1\Delta_g(v'=0,1)$ への遷移が支配的であり、 ${}^1\text{O}_2$ $b^1\Sigma_g^+(v'=0,1)$ への遷移は全く衝突で誘起されなかった報告結果と矛盾しない。しかしながら、1電子遷移での遷移強度は $a^1\Delta_g(0) : a^1\Delta_g(1) = 100 : 50$ であり、0-0遷移が主であり、振動依存性は定量的には一

致しない。液相では $a^1\Delta_g(0) : a^1\Delta_g(1) = 100 : 136$ であった。自由分子としては $a^1\Delta_g(0) : a^1\Delta_g(1) = 100 : 1$ であることを考慮すれば、CIA光吸収はT型衝突の様な酸素分子内の振動ポテンシャル曲面を変形させるような衝突状況がCIA光吸収の σ_{CIA} 値に寄与していると示唆される。

紫外領域の ${}^1\text{O}_2-{}^1\text{O}_2$ $b^1\Sigma_g^+$ を生成する衝突誘起が2番目で、その割合は22%である。衝突誘起の1電子遷移では ${}^1\text{O}_2$ $b^1\Sigma_g^+(v'=0,1)$ への遷移は全く衝突で誘起されなかった報告結果と対照的な結果である。また振動依存も液相では $b^1\Sigma_g^+(0) : b^1\Sigma_g^+(1) = 100 : 160$ であり、自由分子としては $b^1\Sigma_g^+(0) : b^1\Sigma_g^+(1) = 100 : 7$ である点は、基本的には ${}^1\text{O}_2-{}^1\text{O}_2$ $a^1\Delta_g$ を生成する衝突誘起の結果と同様である。

上記の結果に反し、可視領域の同時2電子遷移で ${}^1\text{O}_2$ $a^1\Delta_g-{}^1\text{O}_2$ $b^1\Sigma_g^+$ を生成する衝突誘起の割合は14%と最も寄与が少なくと共に振動依存が他の電子遷移と異なる。振動依存は自由分子のフランク・コンドン因子の値に最も近い。この結果から、本電子遷移だけが、H型やX型の様な分子内振動ポテンシャルの変形を生じさせない衝突がCIA光吸収の σ_{CIA} 値に寄与しているものと示唆される。

最後に、アルゴン溶媒で希釈された液体酸素の吸収スペクトルでは線幅が狭くなる傾向が観測された。アルゴン媒質中では酸素衝突錯体の立体構造がある程度制約されているものと思われる。さらに本研究期間ないに達成できなかった重要な実験を可能であるなら今後も継続して実施していきたい。特に、一重項酸素と相互作用が強いキセノン媒質中での測定も是非成功させたい。

参考文献

- G. D. Greenblatt, J. J. Orlando, J. B. Burkholder, and A. R. Ravishankara, *J. Geophys. Res.*, 1990, 95 18577-18582
 S. Solomon, R. W. Portmann, R. W. Sanders, and J. S. Daniel, *J. Geophys. Res.*, 1998, 103 3847-3858
 D. A. Newnham and J. Ballard, *J. Geophys. Res.*, 1998, 103 28801-28816
 A. Ida, E. Furui, N. Akai, A. Kawai, and K. Shibuya, *Chem. Phys. Letters*, 2010, 488 130-134
 T. Hidemori, N. Akai, A. Kawai, and K. Shibuya, *J. Phys. Chem. A*, 2012, 116 2032-2038

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 6件)

- Y. Ji, J. Zhao, H. Terazono, K. Misawa, N. P. Levitt, Y. Li, Y. Lin, J. Peng, Y. Wang, L. Duan, B. Pan, F. Zhang, X. Feng, T. An, W. Marrero-Ortiz, J. Secrest, A. L. Zhang, K. Shibuya, M. J. Molina, and R. Zhang, *Reassessing the*

atmospheric oxidation mechanism of toluene, 査読有
PNAS August 1, 2017. 114 (31) 8169-8174
DOI: org/10.1073/pnas.1705463114

Y. Miyake Y. Marushima H. Takahashi N. Akai K. Shibuya and A. Kawai, Rate constant measurements for initial addition reactions of radicals at the propagation step of photo polymerization as studied by pulsed EPR spectroscopy, J. Phys. Org. Chem., 2016, 29(9) 468-475 査読有
DOI: org/10.1002/poc.3566

H. Takahashi, Y. Marushima, K. Tsuji, K. Shibuya, and A. Kawai, Addition Rate Constants of Phosphorus- and Carbon-Centered Radicals to Double Bond of Monomers as Studied by a Pulsed Electron Paramagnetic Resonance Method, J. Phys. Chem. A, 2015, 119 (30), 8261-8268 査読有
DOI: 10.1021/acs.jpca.5b04464

H. Takahashi, Y. Marushima, K. Tsuji, K. Shibuya, and A. Kawai, Addition Rate Constants of Phosphorus- and Carbon-Centered Radicals to Double Bond of Monomers as Studied by a Pulsed Electron Paramagnetic Resonance Method, J. Phys. Chem. A, 2015, 119(30), 8261-8268 査読有
DOI: 10.1021/acs.jpca.5b04464

H. Takahashi, M. Iwama, N. Akai, K. Shibuya and A. Kawai, Pulsed EPR study on large dynamic electron polarisation created in the quenching of photo-excited xanthene dyes by nitroxide radicals in aqueous solutions, Mol. Phys., 2014, 112(7) 1012-1020 査読有
DOI:
org/10.1080/00268976.2013.827255

M. Horikawa, N. Akai, A. Kawai, and K. Shibuya, Vaporization of Protic Ionic Liquids Studied by Matrix-Isolation Fourier Transform Infrared Spectroscopy, J. Phys. Chem. A, 2014, 118 (18) 3280-3287 査読有
DOI: 10.1021/jp501784w

[学会発表](計 1件)

楊箬爽, 付哲斌, 小倉隆宏, 渋谷一彦, 河合明雄, 全反射分光法による固液界面近傍イオン液体中の色素分子電子スペクトル測定、分子科学討論会 2014年9月

(広島)

[図書](計 1件)

渋谷一彦、分子衝突条件下での光吸収過程、光化学協会、光化学 45巻3号 エッセイ 2(pp 158-159) 2014年

[産業財産権]

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

[その他]

ホームページ等 特になし

6. 研究組織

(1)研究代表者

渋谷 一彦 (SHIBUYA, Kazuhiko)

研究者番号: 30126320

東京農工大学

大学院生物システム応用科学府・客員教授

(2)研究分担者 なし

(3)連携研究者 なし

(4)研究協力者

中田 宗隆 (NAKATA, Munetaka)

東京農工大学・大学院工学研究院・教授

赤井 伸行 (AKAI, Nobuyuki)

東京農工大学・大学院工学研究院・准教授