特集—超臨界流体の拡散と反応—

超臨界流体中での拡散律速反応

Diffusion-Controlled Reaction in Supercritical Fluid

岡本 政實

Masami OKAMOTO

In this article, recent studies on the pressure dependence of the bimolecular fluorescence quenching with a nearly diffusion-controlled rate in liquid and supercritical fluid were reviewed. In liquid solution, the pressure dependence of the quenching rate constant, k_q , by heavy atom quenchers and oxygen was successfully analyzed by taking into account the pressure dependence of radial distribution function. The analysis was applied to the quenching systems in supercritical CO₂, and it was found that the treatment is applicable to the fluorescence quenching of 9,10-dimethylanthracene by oxygen and CBr₄ with high k_q , but not to that of 9-cyanoanthracene by oxygen with lower k_q .

[diffusion-controlled reaction, high pressure, fluorescence quenching, liquid and supercritical fluid]

1. はじめに

拡散律速反応は反応物理化学における基本的な課題であり、古くから多くの人々によって研究されてきた[1-4]。反応分子が電荷を持たないとき、拡散律速反応の速度定数 k_{diff} が溶媒の粘性係数 η に関係することは容易に理解できることである。反応分子の半径が等しい二分子反応の場合、 k_{diff} は Debye の式(式(1))で与えられることはよく知られている。

$$k_{\text{diff}} = 8RT / \alpha \eta \quad (1)$$

ここで、 α は境界条件によって異なり、slip boundary limitでは2000, stick boundary limitでは3000である。この式で計算される k_{diff} の値は $\eta = 0.3$ cP, 25 °Cにおいて約 $3 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ である。すなわち、単純に計算すると、 $A+B \rightarrow \text{products}$ の擬一次反応において ($[B] \gg [A]$), $[B] = 1 \text{ M}$ のとき、速度定数は $3 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ であり、すなわち A 分子の寿命は 33 ps となる。超臨界流体の $\eta = 0.03$ cP 程度と仮定すると寿命はこの値の 1/10 となる。一般に、拡散過程は非常に速い過程であるというイメージがあるが、高速反応においては、反応と拡散の競合がしばしば起きる。しかし、その詳細は超臨界流体のみならず液体中においてもよく分かっていない。いずれにしても、高圧力は温

度一定のもとで、溶媒の種類を変えずに溶媒の粘性係数を大きく変えることが出来るので、拡散過程を含む高速反応の研究において高圧研究は最も有力な研究手法の一つと考えられる。

本総説では、主に、この手法を用いた研究例を液体流体、および超臨界流体中での光励起分子の関与する高速二分子反応について、筆者の研究を中心に紹介する。

2. 液体溶液中での拡散律速に近い二分子反応

2.1 重原子消光剤による蛍光消光

一般に、光によって励起された分子は、種々の物質によって物理的、化学的に消光される。例えば、ピレンの一重項は酸素、四臭化炭素(CBr₄)によって非常に効率良く消光される。この場合、励起一重項分子 $^1M^*$ の消光剤 Q による二分子反応の消光の速度定数 k_q は Debye の式(式(1))による k_{diff} に近い値をもつが、一般的には k_q の大きさは励起分子と消光剤の組み合わせに依存し変化する。

上で述べたように、CBr₄はピレンの蛍光の強い消光剤($k_q \sim k_{\text{diff}}$)として知られており、消光は重原子の

〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎 京都工芸繊維大学工学部

Faculty of Engineering and Design, Kyoto Institute of Technology, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto 606-8585

Electronic address: okamoto@ipc.kit.ac.jp

存在による一重項から三重項への項間交差の助長(外部重原子消光)によると説明されている。このことは、 k_q の大きさを消光剤分子に含まれる重原子の数を変化させることによって制御し、消光機構を一定に保ったまま、反応律速から拡散律速まで大きく変化させることができることを示唆している。このような系について、一定温度のもとで圧力を変化させ、溶媒の粘性係数を大きく変化させる研究は、拡散律速反応を理解する上で非常に重要であると考えられる。以上の考えに基づき、メチルシクロヘキサン(MCH)中でのピレン蛍光の CBr_4 および臭素置換エタン(ペンタブロモエタン/PENTBE, 1,2-テトラブロモエタン/TETRBE, 1,1-ジブロモ-2-ブロモエタン/TRIBE, 1,2-ジブロモエタン/DIBE, ブロモエタン/BE)による消光を 650 MPa までの圧力で測定し、得られた結果を剛体球分子を仮定した接触状態の動径分布関数を用いて解析した。この方法は超臨界流体中での蛍光消光の解析とも関連するので、詳細に述べる[5]。

蛍光はすべての実験条件下で単一指数関数に従い減衰した。 k_q は蛍光寿命の消光剤濃度依存性から式(3)を用いて求めた。

$$k_q = (1/\tau_f - 1/\tau_f^0)/[Q] \quad (3)$$

ここで、 τ_f と τ_f^0 はそれぞれ、Q の存在するときと存在しないときの蛍光寿命である。結果を Fig. 1 に示す。

Fig. 1. Pressure dependence of k_q in methylcyclohexane (MCH) at 25 °C.

Fig. 1 から CBr_4 による消光では k_q は圧力が增大すると単調に減少するが、臭素置換エタンによる消光では、臭素原子の数が減少するにつれ単調減少、極大、

単調増大を示す。消光は $^1\text{M}^*$ と Q の間に生成する出会い錯体($^1\text{M}^*\text{Q}$)_{en} を経由し、また、 $^1\text{M}^*$ と Q の間にはエキサイプレックス(MQ)^{*} が形成されることが知られているので、妥当な機構として SCHEME 1 が提案されている。ここで、バーは溶媒の籠を示す。

SCHEME 1

SCHEME 1 に基づくと、観測される k_q は式(4)で表される。

$$\frac{\gamma}{k_q} = \frac{1}{k_{\text{bim}}^0} + \frac{\alpha^{\text{ex}}}{8RT} \eta \gamma \quad (4)$$

ここで、 k_{bim}^0 は式(5)で定義される溶媒の籠の中の 0.1 MPa での二分子消光速度定数であり、式(5)の $(k_{\text{diff}}/k_{-\text{diff}})_{0.1}$ は 0.1 MPa での $(k_{\text{diff}}/k_{-\text{diff}})$ の値である。

$$k_{\text{bim}}^0 = \left(\frac{k_c k_p}{k_p + k_{-c}} \right) \left(\frac{k_{\text{diff}}}{k_{-\text{diff}}} \right)_{0.1} \quad (5)$$

式(4)中の γ は $^1\text{M}^*$ 、Q および溶媒が剛体球であると仮定したときの最近接 $r_{\text{M}^*\text{Q}}$ ($^1\text{M}^*$ の半径 r_{M^*} と Q の半径 r_{Q} の和)の動径分布関数 $g(r_{\text{M}^*\text{Q}})$ の圧力 P MPa と 0.1 MPa の比 $\gamma = g(r_{\text{M}^*\text{Q}})/g(r_{\text{M}^*\text{Q}})_{0.1}$ である。 $g(r_{\text{M}^*\text{Q}})$ は式(6)で表される解析関数で与えられる[6]。

$$g(r_{\text{M}^*\text{Q}}) = \frac{1}{1-y} + \frac{3y}{(1-y)^2} \left(\frac{r_{\text{red}}}{r_s} \right) + \frac{2y^2}{(1-y)^3} \left(\frac{r_{\text{red}}}{r_s} \right)^2 \quad (6)$$

式(6)において、 r_s は溶媒の半径、 $r_{\text{red}} = r_{\text{M}^*} r_{\text{Q}} / r_{\text{M}^*\text{Q}}$ であり、 y はパッキングフラクションである。

式(4)の誘導において、 k_{diff} は溶媒の粘性係数 η の逆数に比例すると仮定(式(7))しているが、

$$k_{\text{diff}} = 8RT/\alpha^{\text{ex}} \eta \quad (7)$$

α^{ex} は式(1)における α ではなく、実験的に定める定数である。この仮定は、多くの自己拡散係数、相互拡散係数の実測値が、同一溶媒中で溶媒の粘性係数 η を温度、圧力によって変化させたとき、近似的に η に逆比例することに基づいている。

Fig. 2 は式(4)によるプロットを示す。Fig. 2 に見られるように、 CBr_4 、Br 原子の数の多い PENTBE、

TETRBE については、 γ/k_q の $\gamma\eta$ に対するプロットは正の切片をもつ直線である。TRIBE, DIBE, BE については、切片は正であるが、 γ/k_q は $\gamma\eta$ にほとんど依存しない。これらの結果は、前者が拡散過程を強く含む消光系であり、後者は拡散過程の寄与が非常に小さいか、反応律速の消光系であることを示している。Fig. 2a のプロットの勾配から求めた α^{ex} と切片からの k_{bim}^0 の値を CBr₄, PENTBE, TETRBE について表 1 に示す。 α^{ex} の値は stick(3000) より slip boundary limit(2000) の値に近い。また、 k_{bim}^0 は臭化エタン中の Br 原子数に強く依存している。

得られた α^{ex} の値を用い、式(7)から k_{diff} が計算できる。 k_{diff} は $^1M^*$ と Q の拡散係数を用いて表すことができるので、 $^1M^*$ が Q のどちらかの拡散係数が既知であれば他方の値を求めることが出来る。後述するように、この方法によって得た 0.1 MPa での拡散係数は実測値と良く一致する。

Fig. 2. Plots of γ/k_q against $\gamma\eta$ in MCH at 25°C.

Table 1: Values of α^{ex} and k_{bim}^0 in MCH.

quencher	α^{ex}	$k_{bim}^0/10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
CBr ₄	1760 ± 20	1.9 ± 0.4
PENTBE	1954 ± 20	1.1 ± 0.3
TETRBE	1929 ± 20	0.028 ± 0.001

2.2 酸素による励起分子の一重項と三重項消光

基底状態の酸素($^3\Sigma_g^-$)は励起一重項($^1M^*$)と三重項($^3M^*$)の両方を消光し、励起分子である一重項酸素($^1\Delta_g$)となる。消光過程を SCHEME 2 で表す。

SCHEME 2

蛍光(一重項)の消光速度定数 k_q^S は式(3)に類似した式から、三重項の消光速度定数 k_q^T は式(8)から決定できる。

$$k_q^T = (1/\tau_T - 1/\tau_T^0)/[O_2] \approx (1/\tau_T)/[O_2] \quad (8)$$

ここで、 τ_T と τ_T^0 はそれぞれ、酸素の存在するときと存在しないときの三重項寿命である。一般に、 $\tau_T^0 \gg \tau_T$ であるので式(8)で示すように近似できる。液体溶液中での k_q^S は励起分子の電子状態によるが、拡散律速に近い速度で消光される($k_q^S \sim k_{diff}$)場合もある。この場合、 $^3M^*$ の O_2 による消光は共に三重項であるので、スピン統計の要請により $k_q^T = k_q^S/9$ となる。励起分子によるが、この関係は 0.1 MPa 下ではほぼ成り立っているとされている[4]。ここでは、液体溶液中での一重項(蛍光)の酸素消光について述べ、三重項については触れない[7-10]。

アントラセンおよびメゾ置換アントラセン誘導体の k_q^S と k_q^T の高圧力下での挙動については報告されている[7, 11-14]。これらの中で電子供与基をもつ化合物、例えば 9-メチルアントラセン(MEA), 9,10-ジメチルアントラセン(DMEA)の 0.1 MPa での k_q^S は式(1)から予測される値に近く、酸素による蛍光消光は近似的に拡散律速である。ピレン(PY), ベンゾ(a)ピレン(BZ(a)PY)の k_q^S も同程度の大きさであり、同様に拡散律速に近い。

SCHEME3

BZ(a)PY, DMEA, PY 蛍光の酸素消光の k_q^S の式(4)による解析結果について述べる[15-17]。蛍光分子($^1M^*$)と酸素の間のエキサイプレックスは観測されていないので、蛍光消光機構は SCHEME 3 で表される[18]。従って、式(5)の k_{bim}^0 は次のように定義される。

$$k_{bim}^0 = k^S \left(\frac{k_{diff}}{k_{-diff}} \right)_{0.1} \quad (9)$$

BZ(a)PY 蛍光の O_2 (BZ(a)PY/ O_2)と CBr_4 (BZ(a)PY/ CBr_4)による消光系の式(4)によるプロットを Fig. 3 に示す。

Fig. 3. Plots of γ/k_q against $\gamma\eta$ for BZ(a)PY/ O_2 and BZ(a)PY/ CBr_4 in *n*-hexane at 25 °C.

Table 2. Values of α^{ex} and k_{bim}^0 in *n*-hexane at 25 °C.

quenching system	α^{ex}	k_{bim}^0 ($10^{10} M^{-1}s^{-1}$)
BZ(a)PY/ O_2	900±20	7.2±0.1
BZ(a)PY/ CBr_4	1980±200	7.0±0.5
DMEA/ O_2	940±20	5.4±0.8
PY/ O_2	980±20	6.9±0.2

Fig. 3 の切片と勾配からそれぞれ、 k_{bim}^0 と α^{ex} (式(4)参照)が得られる。これらの値を他の消光系の結果と合わせて Table 2 に示す。 α^{ex} の値は、 O_2 を消光剤とした場合蛍光物質の種類にほとんど依存しないが、 CBr_4 を消光剤とした場合とでは大きく異なる。これは、 O_2 と CBr_4 の分子サイズが大きく異なるためである[15-17]。*n*-ヘキサン中で BZ(a)PY の拡散係数は高圧力で測定されているので[19]、励起一重項と基底状態の拡散係数が等しいと仮定すると、 α^{ex} と溶媒の粘性係数の値を用いて消光剤である O_2 と CBr_4 の拡散係数を圧力の関数として決定できる。得られ

た結果は、高圧下ではデータが無いため比較できないが、0.1 MPa での結果と良く一致する [15-17]。

3. 超臨界流体中での二分子蛍光消光

超臨界流体溶液の特徴として溶質近傍で密度増大“局所密度増大”が知られている[20]。蛍光は蛍光物質の濃度が非常に低濃度であっても精度良く測定できるため、超臨界はもとより臨界密度以下の溶解度が小さい領域においても蛍光スペクトル、励起スペクトル、蛍光寿命の測定が可能であり、スペクトルシフト、寿命測定からの静的、動的研究が行われてきた[20-27]。液体溶液中での二分子消光において、蛍光-消光剤分子間の強い相互作用(例えば、エキシマー、エキサイプレックス等)を考えなくて良い場合は蛍光分子の周りの消光剤分子の濃度は溶液中での平均濃度となるが、超臨界流体中では、特に臨界密度近傍では、蛍光分子の周囲の消光剤分子の局所濃度増大が起こり、反応ダイナミクスが複雑になる。一般に、これらの測定において、蛍光分子の濃度は非常に低い濃度(例えば $\sim 10^{-6} M$)を用いるが、消光剤濃度は消光系の消光速度定数 k_q に依存し、 k_q の小さい系では高い濃度、逆に大きい系では小さい濃度のもとで実験することになる。したがって、 k_q が小さいとき、消光剤が cosolvent として消光ダイナミクスに影響を与える場合が考えられる。

3.1 k_q の密度（圧力）依存性

これまで超臨界流体(SCF)中において研究された二分子蛍光消光系と *n*-ヘキサン中での消光速度定数 k_q の値(0.1 MPa)を Table 3 に示す。*n*-ヘキサン中で、式(1)($\alpha = 3000$)から計算した k_{diff} の値は $3 \times 10^{10} M^{-1}s^{-1}$ であるので、A/ CBr_4 , PL/ CBr_4 , DPHA/ CBr_4 , BZA/ CBr_4 , DMEA/ O_2 , DMEA/ CBr_4 系の消光は拡散律速に近い。また、N/ C_2H_5Br 系以外は SCF CO_2 中での研究である。 k_q の密度（圧力）依存性を *n*-ヘキサン中での k_q と式(1)から計算した k_{diff} の大きさによって分類する(Table 3)。

(1) $k_q \sim k_{diff}$: A/ CBr_4 [22, 23], PL/ CBr_4 [22], DPHA/ CBr_4 [22], BZA/ CBr_4 [23], DMEA/ O_2 [25], DMEA/ CBr_4 [25] については、 k_q は密度の増大とともに減少するが、この密度依存性は媒体の粘性係数 η の増大によって定性的に説明されている。DPHA/ CBr_4 [22]は、例外で次の(2)で述べる密度依存性に類似している。

(2) $k_q \sim k_{diff}/3$: BPEA/ CBr_4 [21], CNA/ CBr_4 [22],

Table 3. The Fluorophore-Quencher Systems Studied in Supercritical Fluids (SCF), and their Quenching Rate Constant, k_q , in n-Hexane (0.1 MPa).

Fluorophore/Quencher	k_q ($10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	Medium for SCF
9,10-bis(phenylethynyl)-anthracene (BPEA)/CBr ₄	0.860	CO ₂
anthracene (A)/CBr ₄	3.0	CO ₂
Perylene (PL)/CBr ₄	2.1	CO ₂
9-cyanoanthracene (CNA)/CBr ₄	0.76	CO ₂
9,10-phenylanthracene (DPHA)/CBr ₄	2.0	CO ₂
1,2-benzanthracene (BZA)/CBr ₄	1.99	CO ₂
anthracene(A)/CBr ₄		CO ₂
anthracene(A)/C ₂ H ₅ Br	0.0187	CO ₂
naphthalene(N)/C ₂ H ₅ Br	0.015	C ₂ H ₆
9,10-dimethylanthracene (DMEA)/O ₂	3.52	CO ₂
9,10-dimethylanthracene (DMEA)/CBr ₄	2.45	CO ₂
9,10-dicyanoanthracene (DCNA/O ₂)	0.210	CO ₂
9-cyanoanthracene(CNA)/O ₂	0.758	CO ₂

CNA/O₂ [27]系がこれに属する。CBr₄を消光剤とした系では k_q は媒体密度の減少と共に増大するが、臨界密度近傍以下で、粘性係数 η によっては説明できない大きな k_q の増大が観測されている。一方、CNA/O₂ 系での k_q の密度依存性は臨界密度近傍で極小値を示す。これらは蛍光分子の周りの局所的消光剤濃度増大によると説明されている。

(3) $k_q \sim k_{\text{diff}}/10$: DCNA/O₂ [26]系がこれに属する。この系は密度の上昇とともに、 k_q は単調に増大する。

(4) $k_q \sim k_{\text{diff}}/100$: A/C₂H₅Br(SCF CO₂) [23], N/C₂H₅Br(SCF C₂H₆) [24]系がこれに属する。A/C₂H₅Br の SCF CO₂ では、(2)と同様に k_q は媒体密度の減少と共に増大するが、臨界密度近傍以下で粘性係数 η によって説明できない大きな k_q の増大が観測されている。蛍光分子としての N と A との間に大きな相違点はないが、後者の系(SCF C₂H₆)では密度の増大に伴い換算密度($\rho_r = \rho/\rho_c$; 臨界密度 $\rho_c = 0.202 \text{ g cm}^{-3}$)約 0.44 で k_q の極大が観測されている。

上で述べたように、 k_q の密度依存性は多様である：(1)に属する消光系は、DPHA/CBr₄系を除き、 k_q の変化は η の密度依存性によって説明される。臨界密度近傍での k_q の大きな変化は n-ヘキサン中での k_q の小さい(2)と(4)に属する消光系において観測され、これ

らの実験事実は蛍光分子の周囲の局所的な消光剤濃度増大によって説明されている。一方、(3)に属する系（一例のみ）は単調増大を示す。

3.2 液体溶液中での消光からのアプローチ

この項では超臨界流体中での蛍光消光へ式(4)を適用することを試みる[25-27]。

3.2.1 DMEA/O₂, DMEA/CBr₄ 系

Fig. 4 は DMEA/O₂, DMEA/CBr₄ 系（前項 3.1 の(1)に属す）、液体 CO₂ (25 °C)(a)と SCF CO₂ (35 °C)(b)中での γ/k_q の $\gamma\eta$ に対するプロットを示す[25]。これらのプロットの勾配から α^{ex} を、切片から k_{bim}^0 を求めた結果を Table 4 に示す。 α^{ex} の値は DMEA/O₂ に対して液体、SCF 中においてほぼ等しい(stick boundary limit の値 3000)が、これは、この系において、SCF と液体の CO₂ 中での消光が類似していることを示している。このことは、 k_{bim}^0 の値がほぼ等しいことから支持される。 α^{ex} の値は n-ヘキサン中での値(Table 2)に比べて著しく大きい、これは主に溶媒のサイズの違いによると考えられる[25]。DMEA/O₂ について得た結論は DMEA/CBr₄ 系の結果によっても支持されると考えている。

Fig. 4. Plots of γ/k_q against $\gamma\eta$ for DMEA/O₂ and DMEA/CBr₄ in (a) liquid CO₂ at 25°C and (b) SCF CO₂ at 35°C.

Table 4. Values of α^{ex} and k_{bim}^0 for DMEA/O₂ and DMEA/CBr₄ in SCF CO₂ at 35°C, and Liquid CO₂ at 25°C.

solvent	DMEA/O ₂		DMEA/CBr ₄	
	α^{ex}	k_{bim}^0 10 ¹⁰ M ⁻¹ s ⁻¹	α^{ex}	k_{bim}^0 10 ¹⁰ M ⁻¹ s ⁻¹
SCF CO ₂	3500	5.7 ^a	5800	12 ^a
liquid CO ₂	3100	6.0 ^b	5200	12 ^b

^a At 8.5 MPa and 35°C. ^b At 10 MPa at 25°C.

3.2.2 CNA/O₂, DCNA/O₂ 系

CNA/O₂, DCNA/O₂ 系, SCF CO₂ 中での γ/k_q の $\gamma\eta$ に対するプロットを Fig. 5 に示す[27]。上の 3-1.項で述べたように, CNA/O₂ は密度の増大に伴い極小を, DCNA/O₂ は単調増大を示す系である。Fig. 5c から分かるように, DCNA/O₂ 系では, γ/k_q は $\gamma\eta$ にほとんど依存しない。これは上の 2-1.項で述べた液体溶液中での小さい k_q をもつ消光系の γ/k_q の $\gamma\eta$ 依存性に類似している。CNA/O₂ 系のプロットは n-ヘキサン($\alpha^{ex} = 1010$), 液体 CO₂ ($\alpha^{ex} = 3550$) 中では近似的に直線であり, 前者の α^{ex} は他の酸素消光系の値(Table 2)に近く, また, 後者の値は DMEA/O₂ 系に近いが, SCF CO₂ 中では直線からの大きなずれを示している(Fig. 5a; 比較のために DMEA/O₂ 結果を含む(Fig. 5b))。この原因を探るために, CNA の蛍光と吸収スペクトルを測定し, スペクトルシフトの密度依存性から CNA 分子近傍での局所密度増大を見積もった。局所密度 ρ_{eff} とバルク密度 ρ_{bulk} の比 ρ_{eff}/ρ_{bulk} は臨界密度に対応する圧力で極大値(～1.5)を示し, 約 10 MPa 以上で 1 あった。局所密度増大が観測されない 10 MPa 以上の圧力下でのプロットを Fig. 5a の直線で示す。この直線の勾配から求めた α^{ex} は 3750 であり DMEA/O₂

Fig. 5. Plots of γ/k_q against $\gamma\eta$ for (a) CNA/O₂, (b) DMEA/O₂ and (c) DCNA/O₂ in SCF CO₂ at 35 °C.

系の値(Table 4)に近い。このことは, 局所密度増大, 局所消光剤増大の消失した条件下では式(4)による解析は有効であることを示唆している。

4. おわりに

液体, 超臨界流体中での高速二分子反応の研究例の一部を示したが, この分野の研究はそれ程多くない。本稿で, 筆者は n-ヘキサン中での k_q の大きさによって超臨界流体中での消光系を分類することを試みた。近似的に拡散律速に分類される系では, 例外はあるが, 著しい局所消光剤濃度増大は観測されていない。一方, k_q の小さい系では, 臨界密度近傍で大きく影響を受ける例が多いが, この一つの原因として精確な k_q を求めるため消光剤濃度を高くする必要があり, 消光剤が cosolvent として作用し, 消光ダイナミックスを複雑にしている可能性がある。超臨界流体中での高速反応のダイナミックスは不明な点が多い。特に, 局所密度増大, 局所消光剤濃度増大との関連において理論的考察を含めた統一的解釈がなされることを期待している。

参考文献

- [1] J.B. Birks: *Photophysics of Aromatic Molecules* (Wiley-Interscience, New York, 1970), p. 492.
- [2] J.B. Birks: *Organic Molecular Photophysics* (Wiley, New York, 1973), p. 403.
- [3] S.A. Rice: in *Comprehensive Chemical Kinetics. Diffusion-Limited Reactions*, eds. C.H. Bamford, C.H.F. Tripper, R.G. Compton (Elsevier, Amsterdam, 1985), Vol. 25.
- [4] J. Saltiel, B.W. Atwater: *Advances in Photochemistry* (Wiley-Interscience, New York, 1987), Vol. 14, p. 1.
- [5] M. Okamoto: *J. Phys. Chem. A*, **104**, 7518 (2000).
- [6] Y. Yoshimura, M. Nakahara: *J. Chem. Phys.*, **81**, 4080 (1984).
- [7] M. Okamoto, F. Tanaka, S. Hirayama: *J. Phys. Chem. A*, **102**, 10703 (1998).
- [8] M. Okamoto, T. Teratsuji, Y. Tazuke, S. Hirayama: *J. Phys. Chem. A*, **105**, 4574 (2001).
- [9] M. Okamoto, F. Tanaka: *J. Phys. Chem. A*, **106**, 3982 (2002).
- [10] M. Okamoto, T. Tamai, F. Tanaka: *J. Phys. Chem. A*, **107**, 1284 (2003).
- [11] H. Yasuda, A. D. Scully, S. Hirayama, M. Okamoto, F. Tanaka: *J. Amer. Chem. Soc.*, **112**, 6847 (1990).
- [12] A.D. Scully, H. Yasuda, M. Okamoto, S. Hirayama: *Chem. Phys.*, **157**, 271 (1991).
- [13] S. Hirayama, H. Yasuda, A.D. Scully, M. Okamoto:

- J. Phys. Chem., **98**, 4609 (1994).
- [14] K.K. Pandey, M. Okamoto, S. Hirayama: Chem. Phys. Lett., **224**, 417 (1994).
- [15] M. Okamoto, O. Wada: J. Photochem. Photobiol. A: Chem., **138**, 87 (2001).
- [16] M. Okamoto: Phys. Chem. Chem. Phys., **3**, 3696 (2001).
- [17] M. Okamoto: Int. J. Thermophys., **23**, 421 (2002).
- [18] 当初, 蛍光の酸素消光の機構としてSCHEME 1 を用いていたが, 室温付近の溶液中でエキサイプレックスが報告されていないことからSCHEME 3を採用した[9]。
- [19] J.H. Dymond, L.A. Woolf: J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, **78**, 991 (1982).
- [20] 総説として, O. Kajimoto: Chem. Rev., **99**, 355 (1999).
- [21] C.E. Bunker, Y-P. Sun: J. Am. Chem. Soc., **117**, 10865 (1995).
- [22] C.E. Bunker, Y-P. Sun, J.R. Gord: J. Phys. Chem. A, **101**, 9233 (1997).
- [23] J. Zhang, D.P. Roek, J.E. Chateaufneuf, J.F. Brennecke: J. Am. Chem. Soc., **119**, 9980 (1997).
- [24] D. Roek, J.E. Chateaufneuf, J. F. Brennecke: Ind. Eng. Chem. Res., **39**, 3090 (2000).
- [25] M. Okamoto, O. Wada, F. Tanaka, S. Hirayama: J. Phys. Chem. A, **105**, 566 (2001).
- [26] M. Okamoto, K. Yamada, H. Nagashima, F. Tanaka: Chem. Phys. Lett., **342**, 578 (2001).
- [27] M. Okamoto, H. Nagashima, F. Tanaka: Phys. Chem. Chem. Phys., **4**, 5627 (2002).
- [2003 年 11 月 13 日受理]