

赤外レーザー照射によるオゾン分子の同位体選択的前期解離

Isotope-selective predissociation of ozone molecules induced by infrared laser irradiation

佐藤哲也^a、久世宏明^b、神辺貴史^aTetsuya Sato^a, Hiroaki Kuze^b, Takashi Kambe^a^a大陽日酸株、^b千葉大学環境リモートセンシングセンター^aTaiyo Nippon Sanso Corporation, ^bCenter for Environmental Remote sensing, Chiba University

ABSTRACT

We report on the first experimental evidence that the absorption of infrared photons leads to the predissociation of ozone molecules. A narrow-band laser beam of around 1 μm wavelength is employed to irradiate isotope-mixed ozone gas. Significant decomposition is detected only for the irradiated ozone isotopic species. This result clearly indicates that the process is due to single-photon absorption through the rotationally resolved transitions in the $^3A_2 \leftarrow ^1A_1$ ($v_2=1-0$) band, and useful as the initiation process of ozone (oxygen) isotope separation.

1. はじめに

波長 700~1200 nm に存在するオゾンの吸収帯は Wulf 帯と呼ばれる。赤外 FT 分光などの高分解能データの解析により、上の電子エネルギー準位は $O+O_2$ (振動基底状態) の解離エネルギーよりも高いことが明らかとなっている。上準位 3A_2 は比較的長い寿命をもつため、吸収スペクトルに回転構造が現れる。Bouvier 等¹⁾は、8600~10200 cm^{-1} の波数領域で高分解能 ($0.02\sim 0.05\text{cm}^{-1}$) スペクトルを解析した。スペクトル線が混雑しているため完全ではないが $^{16}O_3$ と $^{18}O_3$ に関して $v_2=1-0$ バンドの回転遷移の帰属が行われた。Xie 等²⁾は、Wulf 帯の低い三重項準位の ab initio 計算結果から、 3A_2 励起状態の最低エネルギーは、解離ポテンシャル ($O_3 \rightarrow O_2+O$) よりも 0.13eV (1050cm^{-1}) 高いことが報告した。この計算結果は、10400 cm^{-1} 付近での $v_2=2-0$ バンドで回転構造が消失することや、前期解離過程により高い回転量子数で吸収線の幅の広がりが生じるという観測結果を支持している。これらの研究においては、前期解離過程はスペクトル線の広がりから間接的に推測されてきたが、我々は狭帯域レーザーを用いた単光子過程がオゾン分子の光分解を引き起こすことを直接的に明らかにした³⁾ので報告する。

2. 実験装置

分布帰還型 (DFB) レーザからの出力光を集光し、光路長 5.7 m の単光路セルに導入する (Fig.1)。セルはステンレス製で体積は 960 cm^3 であり、温度 $-15\sim 30^\circ\text{C}$ の範囲で一定温度 ($\pm 2\text{K}$) に制御した。オゾンガスは酸素の無声放電により発生させ、酸素との混合ガス中のオゾン濃度 (約 16vol%) は紫外吸収法に基づくオゾンモニターで測定した。分光測定や光解離のための長時間レーザー照射はセルを封じた状態で行い、混合ガスの圧力は高精度圧力計 (シリコンレゾナント式) で測定した。実験は、30 kPa 以下の条件で行い、結果としてオゾンの分圧は 0°C 換算で約 4.8 kPa 以下である。小振幅の 1 kHz 正弦波でレーザー電流を変調し、フォトダイオードからの受光信号をロックイン増幅器に入力して二次微分シグナル (2f シグナル) として検出することで弱い吸収線 (光学的厚さ 0.02 以下) を測定可能としている。セルからの出力光の一部は波長計に導入され、その値はパソコン (PC) で常時モニタされ、必要に応じ、PC 制御によって LD 電流にフィードバックされる。

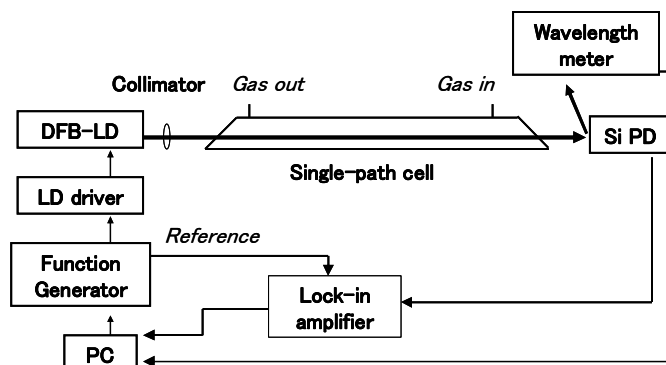


Fig.1 Experimental setup for the measurement of ozone absorption spectrum at around 1 μm wavelength. DFB-LD stands for distributed feedback laser diode, and Si PD for silicon photodiode. During the measurement of the predissociation of ozone isotopologue, the wavelength of the laser was kept at the peak position of a particular absorption line of 666 or 668 ozone species.

3. 結果と考察

Fig. 2 に通常のオゾン (^{16}O 100 atom%, 上) と同位体濃縮を行ったオゾン混合ガス (^{18}O 30atom%, ^{16}O 70atom%, 下) のスペクトルを示す。後者の場合、統計的に求められるオゾン同位体の濃度は、 $^{16}\text{O}_3$ (以下 666 と記載) 34%、(668) 29%、(686) 15%、(868) 6%、(888) 3% である。Fig.2 において吸収線 (AL) は AL1-AL4 と表示し、次に示すレーザー照射実験に用いた。この波長域は 666 オゾンのバンドオリジン (10082.0 cm^{-1}) を含んでいるため、非常に多くの吸収線があり、相対的に強く鋭い吸収線のみが 2f スペクトルで確認できる。

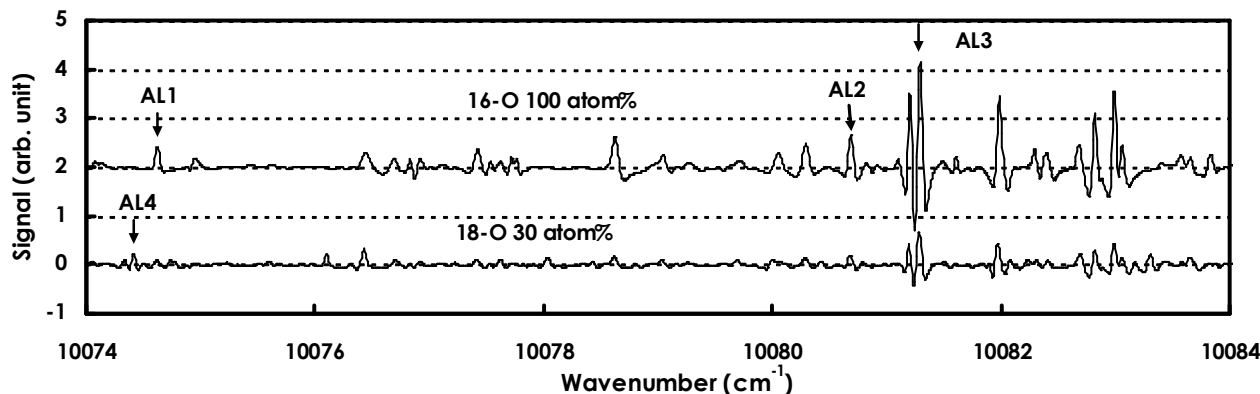


Fig.2 Spectra observed for ^{16}O 100 atom% (upper trace) and an isotope mixture of ^{18}O 30 atom% and ^{16}O 70 atom% (lower trace). The two spectra are vertically shifted for the sake of clarity. Absorption lines (AL) denoted as AL1-AL4 are those employed for the laser irradiation experiment (AL1: 10074.61 cm^{-1} , AL2: 10080.68 cm^{-1} , AL3: 10081.30 cm^{-1} , and AL4: 10074.42 cm^{-1}).

オゾンの光分解実験は、波数を固定したレーザー光をセルに封入した同位体混合ガスに照射することによって行った。Fig.3 は ^{16}O 85 atom%, ^{18}O 15 atom% のサンプルに対し、(a) 照射なし、(b) 666 照射あり、(c) 668 照射ありでの 2f シグナル (ピーク) 強度の経時変化を示したものである。ピーク高さの測定は 2 時間ごとに 10 分程度照射を中断して行った。666 と 668 オゾンの吸収強度の測定はそれぞれ、Fig.2 の AL2 (666)、AL4 (668) を用いて行った。

温度 $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、初期ガス圧力 14.3 kPa ($0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 換算) で封入したセルにレーザー光を照射しないとき、つまりバックグラウンド (Fig.3 の (a) 線) では、666 と 668 の分解速度に有意差は認められなかった。このオゾン濃度の減少は、セル壁面の触媒分解によるもので、一般に、セルの不動態化や低温化によって濃度減少速度を減らすことができる。

Fig.3 の曲線 (b) は 10081.3 cm^{-1} (Fig.2 の AL3) に波数を固定してレーザー光を照射したときの結果である。36 時間でピーク高さが約 15% 減少し、これは $^{16}\text{O}_3$ の強い吸収ピークへの照射により、666 の分解が大きく促進されたことを示している。このとき、668 オゾンの減衰は (a) 線で示されるバックグラウンド減衰よりもわずかに大きいだけである。同様に、曲線 (c) は 10074.42 cm^{-1} (AL4) に照射したとき、668 同位体の分解が増加したことを示している。

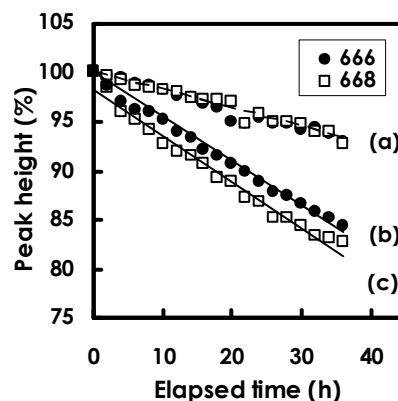


Fig.3 Decomposition of ozone isotopologues (666 and 668 ozone) observed from the peak-height decrease of relevant absorption lines: (a) without irradiation, (b) with irradiation of an absorption line of 666 ozone at 10081.30 cm^{-1} , and (c) with irradiation of an absorption line of 668 ozone at 10074.42 cm^{-1} .

4. まとめ

Wulf バンド $^3\text{A}_2 \leftarrow ^1\text{A}_1$ ($\nu_2=1-0$) における回転吸収線構造を利用して、オゾン光分解 ($\text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}$) を同位体選択的に行った。この赤外励起法は、酸素同位体分離の初期プロセスとして有用である。この光分解の特徴は、閾値なしで $1\text{ }\mu\text{m}$ 付近の波長の光照射によってオゾン分子の光分解が可能になることである。

参考文献

- 1) A.J. Bouvier, G. Wannous, et al., Spectrochimica Acta Pt.A, 57, 561-579 (2001).
- 2) D. Xie, H. Guo, and K.A. Peterson, J.Chem.Phys. 115(22), 10404-10408 (2001).
- 3) H. Kuze, T. Sato, T. Kambe, S. Hayashida, Y. Tatsumi, Chem.Phys.Let, 455, 156-158 (2008).