

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*	神 辺 貴 史**	五十嵐健大**	久 世 宏 明***
SATOU Tetsuya	KAMBE Takashi	IGARASHI Takehiro	KUZE Hiroaki

近赤外域における同位体オゾンの高分解能吸収スペクトルを観測し、近赤外光の吸収によるオゾン分子の前期解離について初めて実験的に明らかにした。波長 $1\mu\text{m}$ 付近の狭帯域レーザー光をオゾン同位体混合ガスに照射し、照射したオゾン同位体だけに有意な分解が確認された。この結果、このプロセスは ${}^3\text{A}_2 \leftarrow {}^1\text{A}_1$ ($v_2=1-0$) バンドの回転遷移を分離した単光子吸収によるものであることが明らかとなった。

High-resolution absorption spectrum of ozone isotopologues was measured at near-infrared region. 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 $1\mu\text{m}$ 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 ${}^3\text{A}_2 \leftarrow {}^1\text{A}_1$ ($v_2=1-0$) band.

1. はじめに

当社では、ガス中の微量水分を測定するため、近赤外半導体レーザーを用いた吸収分光法を確立した¹⁾。今般、このレーザー分光技術を利用して、近赤外域における同位体オゾンの高分解能な吸収スペクトル測定を試みた。

オゾンは紫外域から赤外域まで多くの吸収帯を持つ。波長約 300nm 以下の紫外域の強い吸収帯は、Hartley 帯と呼ばれオゾン濃度計の分析波長域として利用されている。また、オゾンは Hartley 帯以外にも Huggins 帯 ($300 \sim 370\text{nm}$)、Chappius 帯 ($450 \sim 800\text{nm}$)、Wulf 帯 ($700 \sim 1200\text{nm}$) が存在する。

フーリエ変換赤外分光などの高分解能データの解析により、Wulf 帯での電子励起状態のエネルギー準位は $\text{O} + \text{O}_2$ (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。中でも ${}^3\text{A}_2$ と呼ばれる電子励起状態は比較的長い寿命を持つため、吸収スペクトルに回転構造が現れる。Bouvier らは、

$8600 \sim 10200\text{cm}^{-1}$ の波数領域での高分解能 ($0.02 \sim 0.05\text{cm}^{-1}$) スペクトルを解析している。この波数領域ではスペクトル線が混雑しているため完全ではないが、 ${}^{16}\text{O}_3$ と ${}^{18}\text{O}_3$ に関して $v_2=1-0$ バンド (基底状態から、振動準位が $v_1'=0$, $v_2'=1$, $v_3'=0$ の電子励起状態 (${}^3\text{A}_2$) への遷移) の回転遷移の帰属が行われている²⁾。

Wulf 帯の吸収断面積は $10^{-23}\text{cm}^2/\text{molecule}$ オーダーで他の吸収帯に比べ非常に小さいものの、 ${}^3\text{A}_2$ 電子励起状態は比較的長い寿命をもつため吸収スペクトルには回転構造が現れ、かつ各吸収線は線幅の狭いものとなる。これにより同位体オゾンの酸素原子の配置 (例えば ${}^{16}\text{O}{}^{16}\text{O}{}^{16}\text{O}$ と ${}^{16}\text{O}{}^{16}\text{O}{}^{18}\text{O}$) によって吸収波長に生ずる同位体シフトの測定が可能となると考え、Wulf 帯を測定対象とした。

一方、Xie らは、Wulf 帯の電子励起状態の *ab initio* 計算結果から、 ${}^3\text{A}_2$ 励起状態の最低エネルギーは、解離ポテンシャル ($\text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}$) よりも 0.13eV (1050cm^{-1}) 高いことを報告している³⁾。この計算結果は、 10400cm^{-1} 付近での $v_2=2-0$ バンド (基底状態から、振動準位が $v_1'=0$, $v_2'=2$, $v_3'=0$ の電子励起状態 (${}^3\text{A}_2$) への遷移) で回転構造に起因する吸収線が消失することや、高い回転量子数で吸収線の幅の広が

* 開発・エンジニアリング本部つくば研究所分析技術センター
** 開発・エンジニアリング本部つくば研究所分離技術研究室
*** 千葉大学環境リモートセンシング研究センター

りが生じるという観測結果から推定される前期解離過程の存在を示唆している。

これまでの研究においては、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。我々は狭帯域レーザをオゾンに照射しその吸収スペクトルの変化とレーザ出力の関係から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^{4, 5)}。また、レーザ照射によるオゾン分解体積を吸収ピーク強度とセル圧力それぞれから算出し、比較することにより測定された同位体オゾン吸収線の識別を行ったので報告する。

2. 実験装置

今回使用した波長可変レーザ装置の基本的な構成を Fig. 1 に示す。この構成は以前報告した微量水分検出に用いたものと同様である¹⁾。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。セルはステンレス製で体積は 960 cm³ であり、温度 -15 ~ +30 °C の範囲で一定温度 (± 2 °C) 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た。そのオゾン濃度 (約 16 % (volume)) は、紫外線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照射はセルを封じた状態でを行い、混合ガスの圧力はシリコンレゾナント式の高精度圧力計で測定した。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、光学的厚さ (τ) が 0.02 以下の弱い吸収線の測定を可能としている。セルから

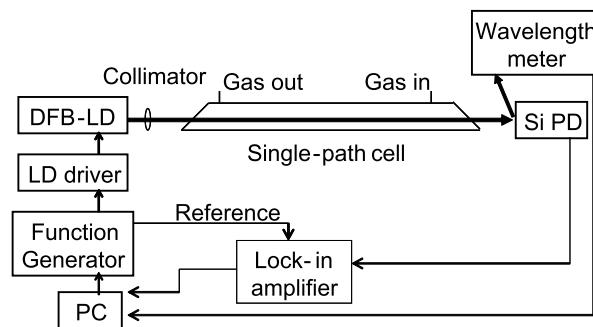


Fig. 1 Experimental setup for the measurement of ozone absorption spectrum at around 1 μ m wavelength. DFB-LD stands for distributed feedback laser diode, and Si PD for silicon photodiode. During the measurement of the predissociation of ozone isotopologue, the wavelength of the laser was kept at the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

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。なお、吸収ピーク波数の再現性は $\pm 0.002 \text{ cm}^{-1}$ であった。

3. 結果と考察

3.1 オゾンの吸収スペクトル

Fig. 2 に通常のオゾン (^{16}O 100 % (atom)) と同位体濃縮を行ったオゾン混合ガス (^{18}O 30 % (atom), ^{16}O 70 % (atom)) のスペクトルを示す。後者の場合、統計的に計算されるオゾン同位体の濃度は、 $^{16}\text{O}_3$ (以下、666 と略す) 34 %, (668) 29 %, (686) 15 %, (868) 6 %, (888) 3 % である。なお、これらの比率は放電条件などによって若干変動することが報告されている⁶⁾。

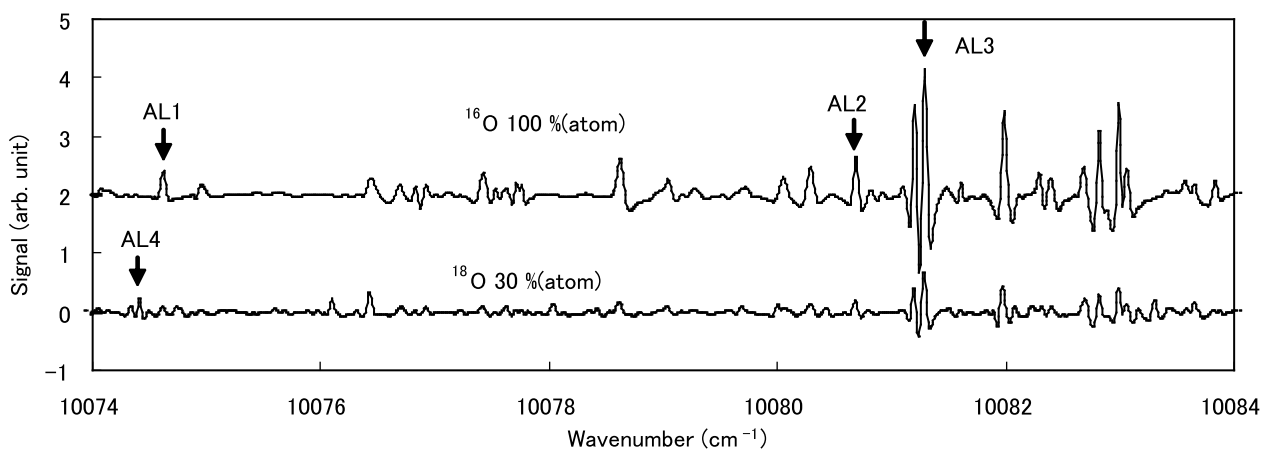


Fig. 2 Spectra observed for ^{16}O 100 % (atom) (upper trace) and an isotope mixture of ^{18}O 30 % (atom) and ^{16}O 70 % (atom) (lower trace). The two spectra are vertically shifted for the sake of clarity. Absorption lines (AL) denoted as AL1-AL4 are those employed for the laser irradiation experiment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

Fig. 2において吸収線(AL)はAL1-AL4と表示し、次に示すレーザ照射実験に用いた。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。

3.2 オゾンの同位体選択的分解

オゾンの光分解実験は、波数を固定したレーザ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照射有り、(c)668照射有りによる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。なお、以下の実験において全て、666と668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。

Fig. 3(a)に、温度 -15°C 、初期ガス圧力14.3kPa(0 $^\circ\text{C}$ 換算)で封入したセルにレーザ光を照射しない、つまりバックグラウンドの条件下での吸収線ピーク強度の経時変化を示す。この結果からは666と668の分解速度に有意差は認められなかった。また、オゾン濃度は経過時間とともに減少しており、これ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の状態に依存する。

Fig. 3(b)に、10081.3 cm^{-1} (AL3)に波数を固定してレーザ光を照射したときの結果を示す。666のピーク高さは36時間で約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。一方、668オゾンの分解量はFig. 3(a)で示されるバックグラウンド減衰と比較すると、わずかに大きい結果となった。同様に、Fig. 3(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。

3.3 オゾン分解体積

照射試験において同位体オゾン(i)の分解体積 $V_d(i)$ ($i=666,668$)を式(1)のように定義して計算を行った。

$$V_d(i) = (p(i)/p_0) (T_0/T) V_{\text{cell}} \Delta h(t)/100 \quad (1)$$

ここで $p(i)$ は照射前の同位体オゾンの分圧、 p_0 は大気圧(101.325kPa)、 T_0 は273.15K、 T はセル温度(K)、 V_{cell} はセル体積(960 cm^3)、 $\Delta h(t)$ (%)はピーク高さ減少量の絶対値(初期ピーク高さは100%)、 t は経過時間(h)である。光学的測定(吸収ピーク高さの減少)、およびセル圧力増加量のそれぞれからオゾン分解体積を算出し比較を行った。様々な照射条件(バックグラウンドも含む)でのオゾン分解体積をFig. 4に示す。

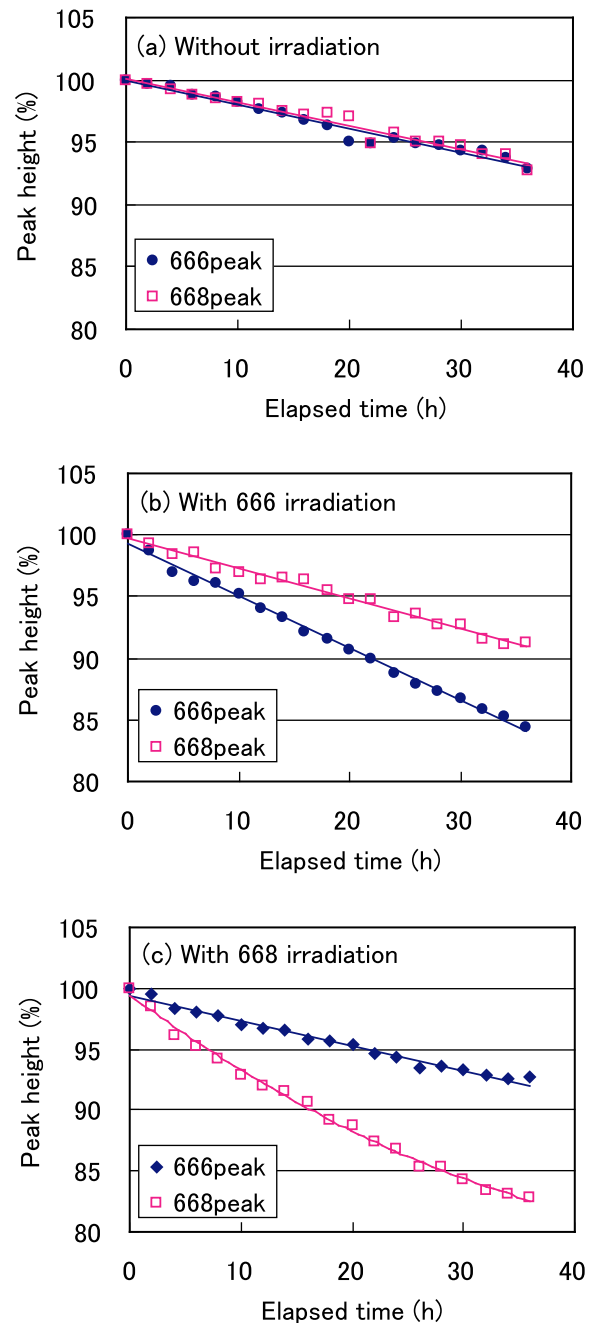


Fig. 3 Change of ozone absorption peak height (a) without, (b) with 666 and (c) with 668 irradiation of the DFB laser beam. The peak heights were observed 666 and 668 species every 2h using the peaks at the wavenumbers cited in the inset. In (a), background decomposition in the -15°C cell was recorded. In (b), the laser wavenumber was fixed at AL3:10081.3 cm^{-1} that corresponds to a strong absorption peak of the 666 species. In (c), the laser wavenumber was fixed at AL4:10074.4 cm^{-1} that corresponds to a strong absorption peak of the 668 species. A significant difference in the decomposition rate is found only with irradiation.

^{16}O と ^{18}O の混合ガス(□)でのAL4の減衰に関し、AL4は最も存在比の高い668による吸収と仮定してデータ解析を行った。668の代わりに686と仮定し

た場合、ピーク高さから算出したオゾン分解体積は約6%小さくなった。これは、668に比べ686の濃度が低いためである。1:1の直線からわずかに偏差があるケースもあったが、光学的測定と圧力測定の結果はほぼ一致しており、AL4は668同位体と帰属するのが妥当である。

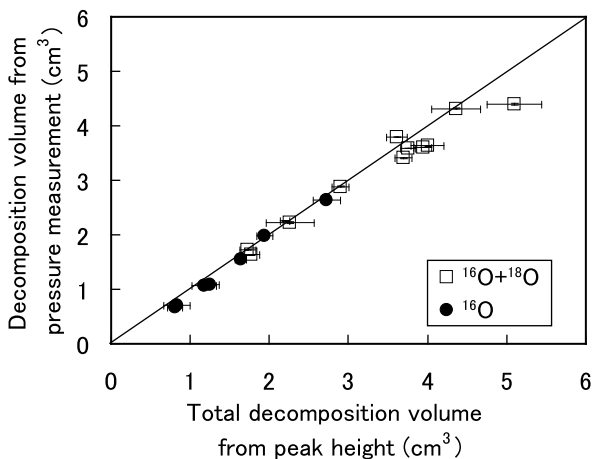


Fig. 4 Comparison between the total decomposition volume resulting from the optical (peak height) measurement and the observed decomposition volume from the pressure measurement. Closed circles are for the 100% (atom) ¹⁶O sample (16-h irradiation, 0, 15, or 30 °C cell temperature), whereas squares are for the mixture of ¹⁶O and ¹⁸O (15 or 30% (atom), 36 h irradiation, and 15 or 30 °C cell temperature).

3.4 オゾン分解体積の波長依存性

オゾン同位体混合ガスのピーク高さの減少量から666, および668オゾン同位体の分解体積を算出した結果を実験条件とともに Table 1 に示す。なお、レーザー照射条件は、照射なし, 10074.42cm⁻¹ (AL1), 10081.30cm⁻¹ (AL3) とし、オゾン分解体積はバックグラウンドでの分解効果を除いた値 (difference) も算出した。

その結果、レーザーを照射しないバックグラウンドとなる666と668の分解体積の比は、約3.0 (1.003/0.331) となり、同位体オゾン濃度比3.0 (62/21) とほぼ等しくなった。また、10081.30cm⁻¹ (AL3) にレーザーを照射したときの666の分解体積は、照射なしに比べ、1.003から2.152cm³に大きく増加するのに対して、668の分解体積は0.331から0.423cm³と微増に留まった。レーザー照射なしによる同位体 (668) の分解は吸収線の偶然的な重なり、または最初の分解で生じた酸素原子を含む化学反応過程の二つの機構によって起こり得る。666オゾンに、AL1とAL3の異なる吸収線にレーザー照射したときの668分解体積への影響を比較すると、AL3の吸収強度

Table 1 Comparison of decomposition volumes observed for the 666 and 668 species on various irradiation conditions.

Irradiation condition (Wavenumber)		Decomposition volume (cm ³)	
		666 (62%)	668 (21%)
Without irradiation	total	1.003 ± 0.090	0.331 ± 0.031
AL1 (10074.42cm ⁻¹)	total	1.048 ± 0.036	0.629 ± 0.052
	difference	0.05 ± 0.13	0.30 ± 0.08
AL3 (10081.30cm ⁻¹)	total	2.152 ± 0.077	0.423 ± 0.029
	difference	1.15 ± 0.17	0.09 ± 0.06

The cell pressure was 14.3kPa, and the cell temperature was -15 °C. The laser beam was irradiated for 36 h. Ozone was generated from the mixture gas of ¹⁶O 85% (atom) and ¹⁸O 15% (atom) (666 and 668 species concentration was 62% and 21% respectively).

はAL1よりも非常に大きいにも関わらず、668の分解体積はAL1に照射したときの方がAL3のときより約3倍 (0.30/0.09=3.3) 大きい。これは、668同位体の分解は吸収線の重なりによる効果が大きいことを示唆しているが、二つの機構の寄与を正確に評価するにはさらに詳しい研究が必要である。

次に、分解したオゾン分子数と吸収したレーザー光子数について粗い見積もりを行う。Table 1において、AL3に照射したときの666オゾンの分解体積は1.15cm³であり、これは3.1 × 10¹⁹個の分子に相当する。一方、レーザー光の出力は約13mW (強度は約0.1 W/cm²) であるため、照射時間内に約8 × 10²¹個の光子がセル内に照射されることになる。このうち、オゾン分子で吸収される量は、次のように見積もることができる。

Lambert-Beerの法則を用いると、光学的厚さ(τ)は次の式で表すことができる。

$$\tau = -\ln(I/I_0) \tag{2}$$

ここで、I₀はセル中にオゾンが存在しないときの吸収強度、Iはセル中にオゾンが存在するときの吸収強度である。オゾン吸収の光学的厚さは吸収線によって変化するが、オーダーとしては0.01程度であることから、照射されたレーザー光子のうち約1%、つまり、約8 × 10¹⁹の光子が分解プロセスに利用されたことになる。なお、この見積もりでは、酸素の再結合効果は無視している。

このような粗い計算を行った結果、分解した分子数と吸収した光子数は10¹⁹で同じオーダーとなった。これは本実験においてオゾン分子が単光子の吸収によって前期解離するという光分解過程を示唆している。

3.5 オゾン同位体濃度とレーザー出力依存性

Fig. 5(a) は、666オゾン分解体積に対する666濃

度の依存性, また, Fig. 5 (b) は, 666 オゾン分解体積に対する照射したレーザー出力の依存性を示したものである。照射波数は 10081.3 cm^{-1} (AL3), セル圧力は 14.3 kPa , また, セル温度および照射時間はそれぞれ (a) $-15^\circ\text{C} / 36 \text{ h}$, (b) $-15^\circ\text{C} / 16 \text{ h}$ である。Fig. 5 (a) の横軸はオゾン同位体 (666, 668, 686, 888) 中の 666 濃度であり, 666 分解体積は 666 の吸収ピーク高さ (AL2) の減衰速度から求めた。

Fig. 5 (a) では, レーザ照射の有無に関わらず, 666 の分解体積は 666 濃度に比例している。これはレーザー波数を適切に選択すれば, レーザ光による分解は他の同位体の存在による影響を受けることなく, 同位体選択的に行われることを示している。

Fig. 5 (b) は ^{16}O 100% (atom) から発生させた 666

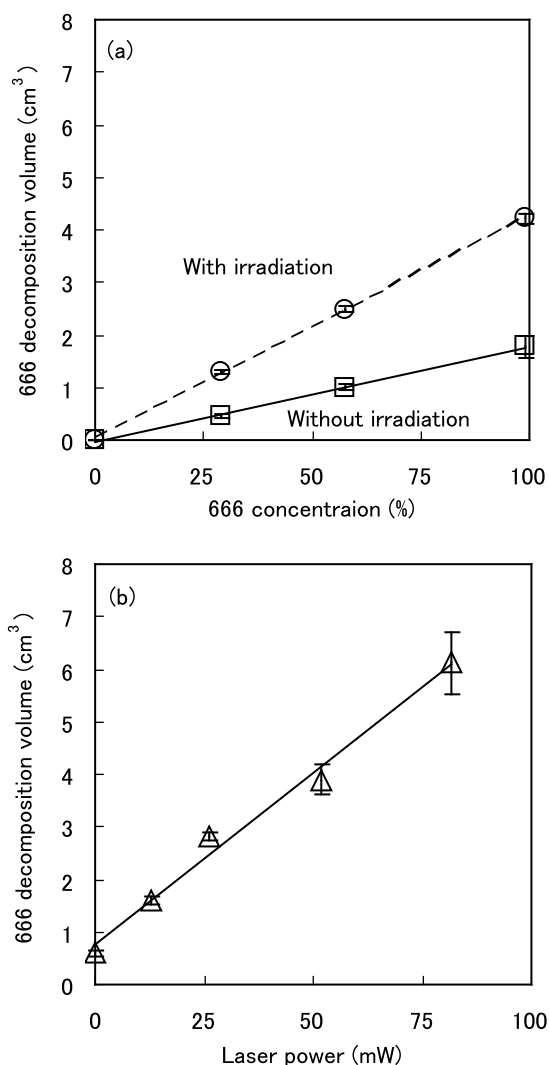


Fig. 5 Decomposition volume of 666 ozone as a function of (a) 666 ozone concentration and (b) laser power employed for the irradiation. The irradiation wavenumber was 10081.30 cm^{-1} . The cell pressure was 14.3 kPa , and the cell temperature was (a) 15°C and (b) -15°C . The irradiation was for (a) 36 h and (b) 16 h . In (b), ozone was generated from the sample gas of ^{16}O 100% (atom).

での結果である。本実験では DFB レーザに加え, 高出力の外部共振器型レーザーを用いた。この結果, 666 の分解体積は照射されたレーザー出力に比例することが確認された。このように, バックグラウンドでの分解効果を除けば, レーザによる分解確率は閾値なしでほぼレーザー出力に比例する。この出力依存性はオゾン分解が赤外多光子解離ではなく, $^3\text{A}_2 \leftarrow ^1\text{A}_1$ ($\nu_2=1-0$) バンドの前期解離を経由する単光子過程によるものであることを示している。

4. まとめ

近赤外域における同位体オゾンの吸収スペクトルを高分解能に測定した。本実験結果は DFB レーザからの赤外光 (波長 $1 \mu\text{m}$) の吸収によってオゾン分解が引き起こされることを証明するものである。本実験装置は高分解能な特徴を有するため, 同位体混合ガスに対し同位体選択的な照射を行うことが可能である。異なる同位体との間に吸収線の重なりがないとき, 照射種の吸収ピーク強度のみが顕著に減少する。実験から, 圧力測定から求められるオゾン分解体積はピーク高さ測定から求めた体積とほぼ一致すること, および分解体積は照射したオゾン同位体の濃度および照射されたレーザー出力に比例することがわかった。また, 圧力測定とピーク高さ測定それぞれから求めたオゾン分解体積を比較することにより同位体オゾンの識別を行うことができた。本研究の知見は赤外線吸収によって引き起こされる前期解離を理解するのに有用である。また, これらの結果は酸素同位体分離の可能性を示唆している。

謝辞

本研究に対し助成いただいた独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) に深く感謝します。

参考文献

- 1) Wu, S.-Q.; Masusaki, H.; Kimijima, T.; Kuze, H.; Takeuchi, N. *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*. 38 (8), 4788-4793 (1999).
- 2) Bouvier, A. J.; Wannous, G.; Churassy, S.; Bacis, R.; Brion, J.; Malicet, J.; Judge, R.H. *Spectrochimica Acta Pt. A*. 57 (3), 561-579 (2001).
- 3) Xie, D.; Guo, H.; Peterson, K. A. *J. Chem. Phys.* 115 (22), 10404-10408 (2001).
- 4) Kuze, H.; Sato, T.; Kambe, T.; Hayashida, S.; Tatsumi, Y. *Chem. Phys. Lett.* 455, 156-158 (2008).
- 5) 佐藤哲也, 久世宏明, 神辺貴史. 第26回レーザーセンシングシンポジウム予稿集. 78-79 (2008).
- 6) Janssen, C.; Guenther, J.; Mauersberger, K.; Krankowsky, D. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (21), 4718-4721 (2001).