

気相UF₆多光子イオン化マススペクトル

1993年3月

動力炉・核燃料開発事業団
東海事業所

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒319-11 茨城県那珂郡東海村大字村松 4 - 33

動力炉・核燃料開発事業団 東海事業所

技術開発推進部 技術管理室

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technology Management Section, Tokai Works, Power Reactor and Nuclear Fuel
Development Corporation 4-33, Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki,
319-11, Japan)

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development
Corporation)1993

気相UF₆の多光子イオン化マススペクトル

中澤 修、須藤 收、島崎 善広

要 旨

気相UF₆はウラン同位体分離のための作業物質として興味を持たれ、赤外領域において詳しく調べられている。しかし、電子励起状態においては400nm付近の報告があるほかは、別の励起状態や光化学過程、イオン化等の報告などはほとんどない。そこで、気相UF₆を紫外レーザー光による多光子イオン化によりイオン化させ、質量スペクトルを測定することとした。質量分析には飛行時間質量分析計を用い、光イオン化用レーザーにはエキシマレーザー励起色素レーザーを用いた。その結果、UF₆の光イオン化ではフラグメンテーションが進み、U⁺やU²⁺が生成すること、U²⁺の生成には波長依存性があることなどが判明した。

目 次

1. 序 論	1
2. 試験方法	1
3. 結果及び考察	2
4. 結 論	5
5. 参考文献	6

1. 序論

気相 UF_6 は赤外多光子解離によるレーザー同位体分離の面から興味を持たれ、赤外領域において積極的な研究が行われてきた。特に非全対称伸縮振動モードは分離の第一段階であることから、回転・振動構造、超微細構造等が明らかにされつつある。しかし、これ以外の波長領域では、400 nm 周辺の電子励起状態が研究対象となっているほかは数少なく、他の電子励起状態やイオン、光化学過程の研究は皆無に近い状態である。

一方、我々はレーザー同位体分離における生成 UF_6 の同位体比を調べるべく、多光子イオン化飛行時間型質量分析法 (MPI-TOFMS) による計測方法の確立を目指してきた⁽¹⁾。その過程において、 UF_6 のフラグメンテーションが他の分子と比較して非常に特異的であることが判明した。例えば、親イオン (UF_6^+) は観測されない、 U^+ 、 U^{2+} 等原子イオンが顕著に現れている、といった現象である。これらの現象は同位体比分析を行う際、既知の同位体比との較正を行うときに考慮すべき過程となる。従来の電子衝撃イオン化・磁場型質量分析計においても、測定された同位体比は厳密には試料の同位体比を示しているのではなく、イオン化断面積、質量分離過程、検出過程のそれぞれに生じた質量固有の差を乗じた値が観測される。同様に、光イオン化過程、飛行時間型質量分析過程、検出過程にも影響するはずである。そこでまず、 UF_6 の光イオン化過程 (多光子イオン化過程) において、どのような経路をたどって UF_6 は解離し、イオン化するのかを解明することを目的として、研究を進めることとした。

2. 試験方法

試験装置の概略図を図1に示す。イオン化用光源はXeClエキシマレーザー励起色素レーザー (BBQ及びR-6G使用) 及びKrFエキシマレーザーを使用した。前者は波長410~370 nm, 600~570 nmに対応し、後者は248 nm光に対応する。1波長イオン化試験にはそれぞれを単独で使用し、2波長試験においては248 nm光を UF_6 解離用とし、色素レーザーをイオン化用に使用した。飛行時間型質量分析用チャンバーは90 cm直線型 (Jordan社) を用い、分解能は300 ($t/\Delta t$) を得ている。レーザー光及びサンプルは飛行管方向と直角に入射しており、排気はイオン化室と飛行管それぞれに行っている。サンプルはArシード5% UF_6 で、パルスノズル (Laser technique社、径0.1 mm) より噴出させ、ジェット流にしている。これをφ1 mmのスキマーで絞った後、

加速電極間に導入した。電極印加電圧は加速用に+3KV、マイクロチャンネルプレート（検出器）には-2KVを印加した。検出したイオン信号はRFアンプ（HP8347A）で増幅後、デジタルオシロスコープ（Tektronics 2432）で測定した。2波長試験では2つのレーザー間に遅延時間を設ける必要がある。そこで2台のレーザー及びオシロスコープを1台のパルスジェネレーター（SRS 535）でトリガーをかけ、それぞれ任意に発振させた。遅延時間は0~1ms変化させ、測定時は100nsとした。レーザーの繰り返しは5~10Hzで信号強度に対応して変えている。主なレーザー出力は7.7mJ（248nm）、10mJ（388nm）、14mJ（575nm）であった。レーザービームは $\phi 350$ mmのレンズで集光しており、レーザー強度としては数GW/cm²を得ている。

3. 結果及び考察

図2はUF₆の1波長多光子イオン化飛行時間型質量スペクトルである。最上部のスペクトルは388nm励起、中央部と最下部の2つのスペクトルは248nm励起で測定されたものである。ここには4つの1価イオンUF_n⁺（n=0~3）と2価イオンU²⁺が現れている。これらのピークは1~2GW/cm²以下のレーザー光子場において、約400nm（1光子当たり）より短波長側の光でのみ観測された。気相UF₆の紫外吸収スペクトルは約400nmより短波長側にあるため⁽²⁾、この結果は多光子イオン化過程が1光子目で電子励起状態に共鳴し、多光子遷移を助けているものと考えられる。

一方、このスペクトルにおける原子イオンの生成過程は興味深い問題である。普通、分子の光イオン化法によるマスマスペクトロメトリーでは、親イオンとそれに近い分子量のフラグメントが出現し易い。よって光イオン化法は分子量を求める方法として有力な手段となっている。最も普及している電子衝撃イオン化法は電子のエネルギーが大きい（70eV）ため、分子のイオン化のみならず、解離まで引き起こすことが知られている。しかしUF₆の場合、電子衝撃法より更に破壊的なイオン化が起こっているように見える。そこで、このようなイオン化過程をエネルギー図を参考に比較してみた。

図3は熱力学的諸量⁽³⁾より求めたUF₆とそのフラグメントのエネルギー概略図である。中性光解離より原子が生成し、更にそれがイオン化される過程を考えると、U²⁺の生成には約40eV（248nm光では約8光子）のエネルギーが必要となる。純粹な多光子過程ではこのような高次過程の遷移確率は非常に小さく、数GW/cm²程度ではイオン化は起こ

らない。前述したように共鳴過程の助けが必要となる。しかし、どのエネルギー領域でどのような準位、過程が存在するのかは、他の分子においても極少数の、しかも小分子でしか詳しく調べられていない。UF₆についても高励起状態についての研究はほとんど無いが、紫外吸収スペクトル⁽²⁾及び電子衝撃イオン化の断面積⁽⁴⁾が調べられており、260 nmより短波長側（高エネルギー側）では吸収確率が格段に大きくなることが示されている。これら高エネルギー領域の電子状態がイオン化に関与しているのか、あるいは解離によるフラグメントの状態に関与しているのか、この段階では明確ではない。しかし、注目すべき点は、原子イオンの生成過程には8個程度の光子が最低必要であることである。

もう1つ注意しなければならない点は、1光子で励起される状態である。多光子イオン化過程では、1光子目に共鳴準位の無い場合はほとんどイオン化が起きないことは周知である。UF₆についてみると、その紫外吸収スペクトルよりA、B、Cバンドの3つが観測されている⁽²⁾。これらの状態は幾つかの電子励起状態に帰属されているが⁽⁵⁾、スピナー軌道相互作用を考慮しない場合のA及びBバンドへの遷移は禁制（スピン禁制或いは双極子禁制）であり、これが多光子イオン化を助けているとは考えにくい。しかし、重元素を含む分子は一般にスピナー軌道相互作用が大きいことが知られている。これを考慮した場合、A、Bバンドへの遷移は容易となる。また各バンドの蛍光量子収率は非常に小さく（ $< 10^{-3}$ ）⁽⁶⁾、励起分子が解離していることが知られている。⁽⁷⁾つまり1光子で励起された状態からさらに励起される場合、2とおりの経路が考えられる。1つはUF₆のさらに電子励起された状態への遷移、もう1つは、解離してその生成物の励起状態への遷移である。そこで励起分子がどの経路でイオン化するのかを、248 nmレーザー光照射後、100 nsの間隔をおいて575 nmレーザー光を照射する試験を行った。（図4）このとき、それぞれのレーザー光単独の条件（片方ずつ照射する）ではイオンは生成しないことを確認している。つまり2つのレーザー光を100 nsの遅延時間をおいて照射したときのみ、イオンが観測された。この過程は248 nm光で励起された分子或いは解離生成した分子が、575 nm光多光子でイオン化していることを示している。面白いことに、この過程ではU²⁺が現れない。2波長目が388 nmの場合は再びU²⁺が出現する。2波長目は600～570 nm、410～370 nmの領域で測定しており、U²⁺の出現のしきい波長が570～410 nm間にあることが分かった。

多光子過程を考える場合、イオン信号のレーザー強度依存性を調べるのが大きな助けとなる。何故なら信号強度はレーザー強度の吸収光子数次に比例するからである。図5は

248 nm光1波長多光子イオン化スペクトル中の U^+ 、 U^{2+} のレーザー強度依存性である。 U^{2+} は U^+ と比較して明らかに高次の依存性を示しており、 $U^+ \rightarrow U^{2+}$ の過程の存在を示している。しかし励起過程を特定できるほど明らかでは無い。そこで、イオン信号の励起波長依存性を調べた。図6は、375.5~390 nmの領域において、イオン信号の励起波長依存性を測定したものである。 U^+ では、この領域において波長依存性は見られなかった。 U^{2+} には明らかに共鳴準位を示すピークが現れている。これらの準位はまだ帰属されていないが、図7に示すレーザー強度依存性から考えると、 U^+ の励起状態と考えられる。ここで注意しなければならない点は、波長依存性が見られない部分でもイオンは生成していること（この部分は強度の0点では無い）である。つまり U^+ は波長によらず生成しており、 U^{2+} には波長によらない部分と波長に依存する部分の2つが存在する。

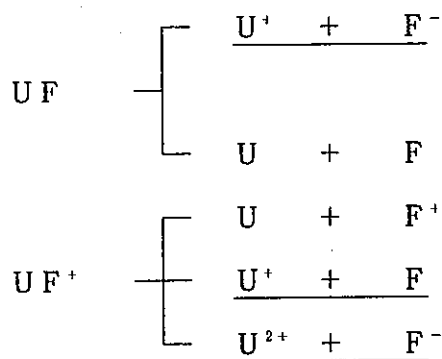
図7は図6の矢印で示した部分のレーザー強度依存性を示したものである。共鳴ピーク（389.6 nm）と非共鳴部分（389.7 nm）のそれぞれについて U^+ と U^{2+} を比較すると、 U^{2+} の方がより高次の依存性を示していることが分かる。これを同じイオン種で比較したものが図8である。 U^+ では、波長によらずほぼ同程度の依存性を示しているが、 U^{2+} では共鳴過程は非共鳴過程より3~4次高い過程を示している。また、200 MW/cm²（ $x=2.3$ ）より強いレーザー光では次数が下がり、飽和が生じていることが分かる。 U^+ のイオン化ポテンシャルを考えると、共鳴準位は U^+ のリュードベリ状態と考えられる。

一方、 U^+ や U^{2+} の波長依存性の無い部分は、解離過程を考えることで説明できる。多光子遷移過程では解離やイオン化について2つの機構が考えられている。⁽⁸⁾ 1つは中性梯子機構、もう1つはイオン梯子機構である。本研究の場合、生成したイオンのみを測定しているため、中性フラグメントの生成過程を考えることは困難である。また多光子イオン化過程では、種々の依存性を示す過程は最後の数光子程度である。これを考慮すると、 U^{2+} の生成過程を、 UF 、 UF^+ 等最もエネルギー的に近い分子種を親として考えるのが妥当である。実際、観測されるのは1価イオン UF_n^+ （ $n=1\sim 3$ ）がほとんどで、中でも UF^+ が多い。これら安定イオンあるいは安定分子を親として、最終的に UF 、 UF^+ が生成する。

図6における波長依存性の無い U^+ は UF 、 UF^+ の解離より生成し、 U^{2+} の波長依存性の無い部分も UF^+ の解離より生成する。 U^{2+} の波長依存性のある部分は U^+ の4光子イオン化より生成する。これらの過程を図示すると図9となる。この場合、解離は不均等

開裂を仮定しなければならないが、理論計算によると⁽⁹⁾ UF等電荷移動型の結合を持つ分子はこのような解離（イオン対生成）を引き起こし易いことが示されており、この機構を裏付けている。

以上の過程を書き並べてみると、以下のとおりとなる。



下線の部分が U^+ 、 U^{2+} の生成過程である。この過程には F^- が生成することが分かる。もしこの F^- イオンが検出できれば、 UF_6 の多光子イオン化過程においてイオン対生成過程が原子イオンの生成過程に大きく影響していることが示される。これは現在検証中である。 UF では中性解離も考えられるが、 U^+ に波長依存性の無いことを考えると除外される。 UF^+ では F^+ の生成過程も考えられが、スペクトルには観測されず、また電気陰性度の1番大きな原子なのでこの過程も除外される。

4. 結論

UF_6 の多光子イオン化過程において、以下の結論を得た。

- ・電子励起状態により多光子イオン化が促進されている。
- ・2波長試験において、 U^{2+} の生成しきい波長は570～410 nmの範囲内に存在する。
- ・ U^{2+} の生成には波長依存性があり、 U^+ には無い。
- ・原子イオンの生成過程を UF 、 UF^+ からの過程とすると、
 - ① U^+ は UF 或いは UF^+ の解離より生成する。
 - ② U^{2+} は UF^+ の解離及び①で生成した U^+ の多光子イオン化により生成する。

5. 参考文献

- (1) 中澤 et. al., 原子力学会昭63秋の大会予稿集, K68, 262
中澤 et. al., 原子力学会1989秋の大会予稿集, F12, 34
- (2) G. L. DePoorter, C. K. Rofer-DePoorter, Spectrosc. Lett., 8(8), 521-524(1975)
- (3) W. B. Lewis et. al., J. Chem. Phys., 65(7), 2707(1976)
- (4) David C. Cartwright et. al., J. Chem. Phys., 79(11), 5483(1983)
- (5) D. D. Koelling et. al., J. Chem. Phys., 65(8), 3331(1976)
M. Boring, J. H. Wood, J. Chem. Phys., 71(1), 32(1979)
P. Jeffrey Hay, J. Chem. Phys., 79(11), 5469(1983)
- (6) R. C. Oldenborg et. al., J. Chem. Phys., 69(5), 2181(1978)
- (7) E. Borsella et. al., J. Chem. Phys., 73(1), 316(1980)
Peter M. Kroger et. al., J. Chem. Phys., 68(9), 4195(1978)
- (8) J. Silberstein, R. D. Levine, J. Chem. Phys., 75(12), 5735(1981)
W. Dietz et. al., Chem. Phys., 66, 105-127(1982)
L. Zandee, R. B. Bernstein, J. Chem. Phys., 71(3), 1359(1979)
U. Boesl et. al., J. Chem. Phys., 72(8), 4327(1980)
- (9) M. Krauss, W. J. Stevens, J. Comp. Chem., 4(2), 127-135(1983)

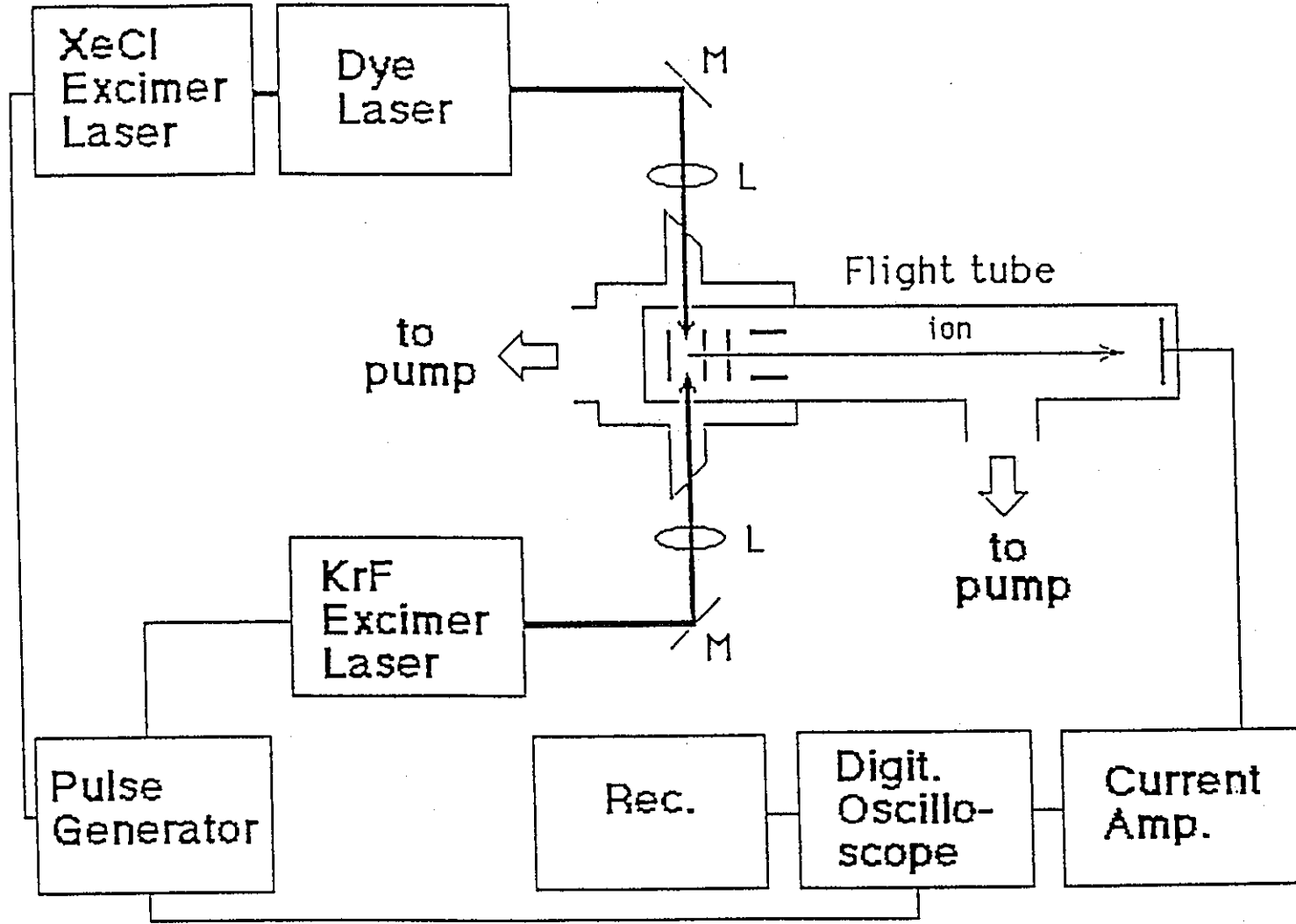


図 1 実験の概略図

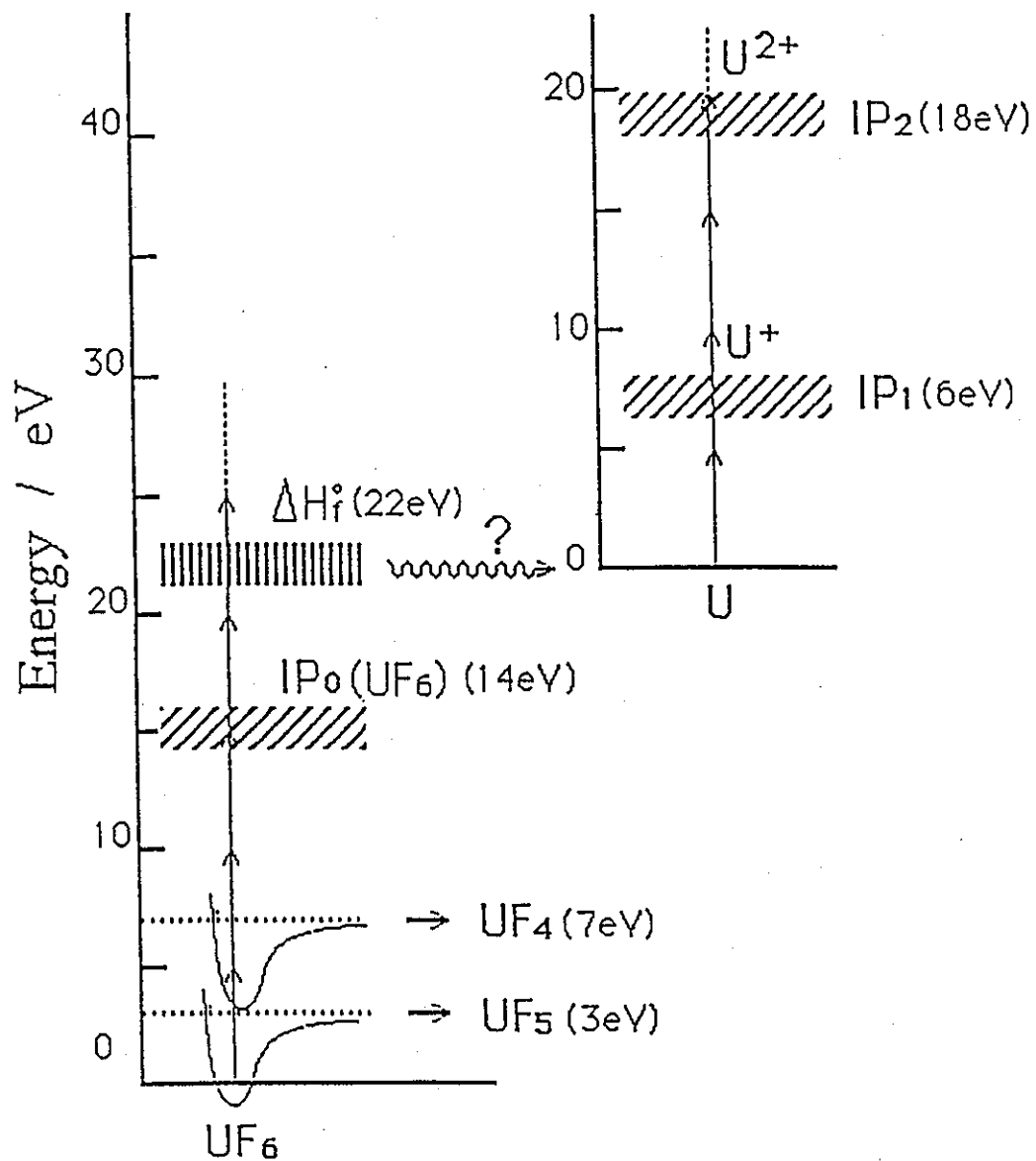
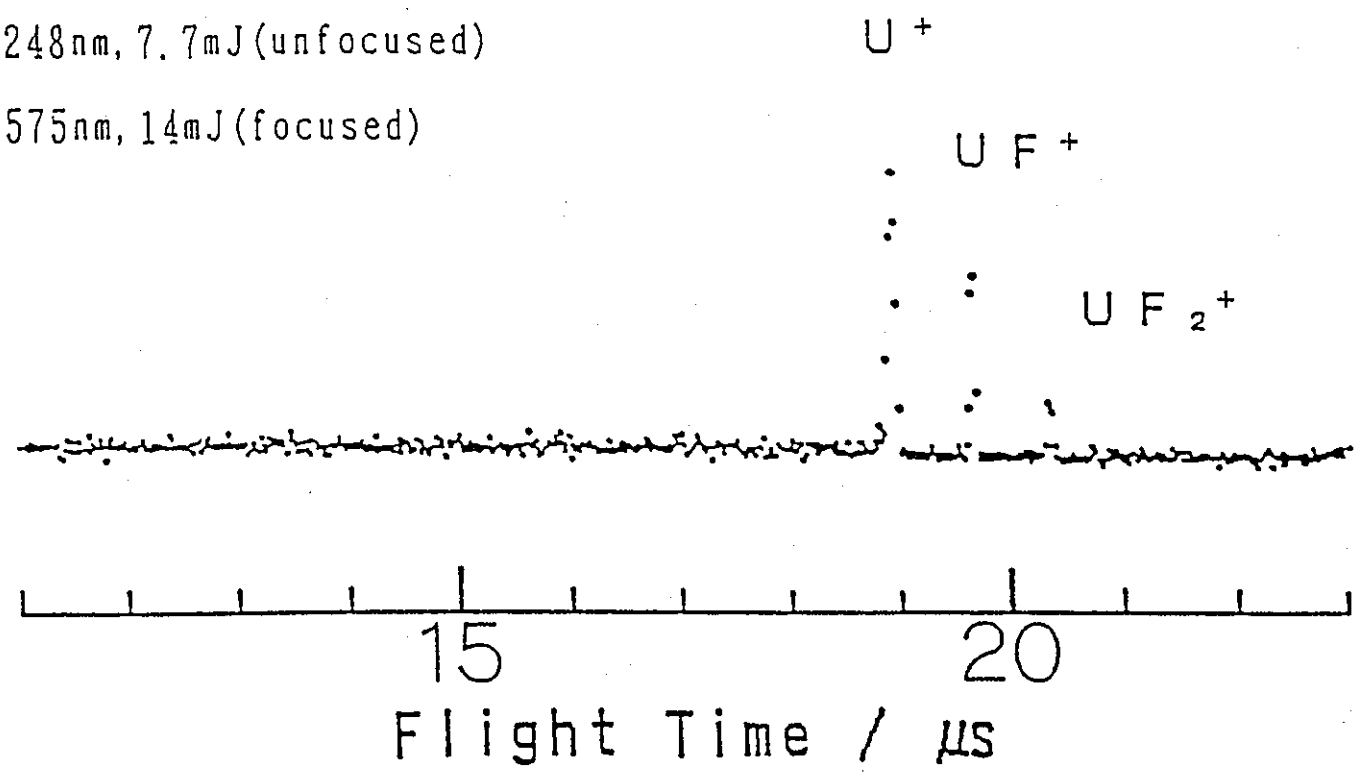


図 3 エネルギーの概略図

248nm, 7.7mJ(unfocused)

575nm, 14mJ(focused)



☒ 4 248nm光解離 - 575nm光
多光子イオン化マススペクトル

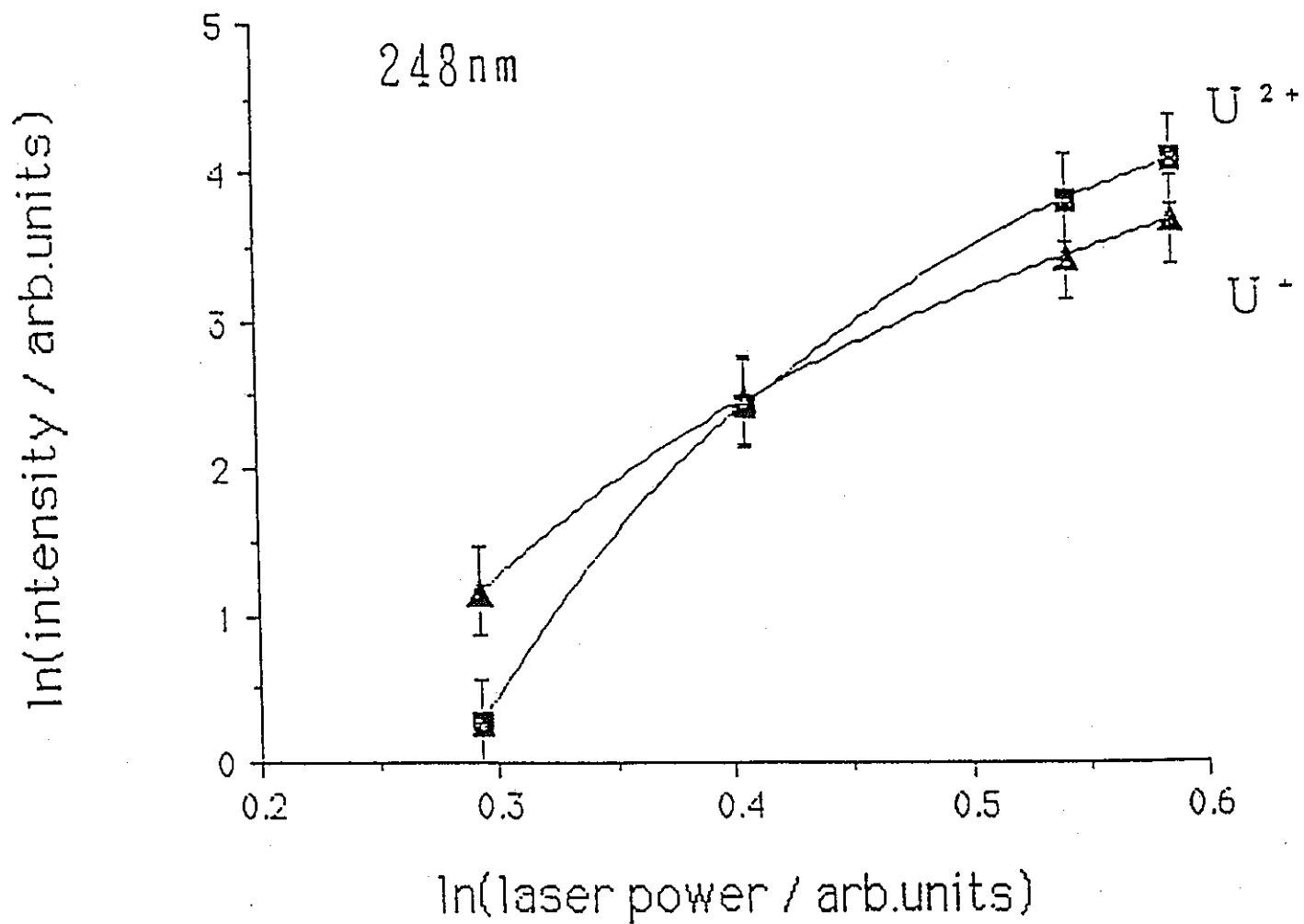


図5 イオン信号のレーザー強度依存性

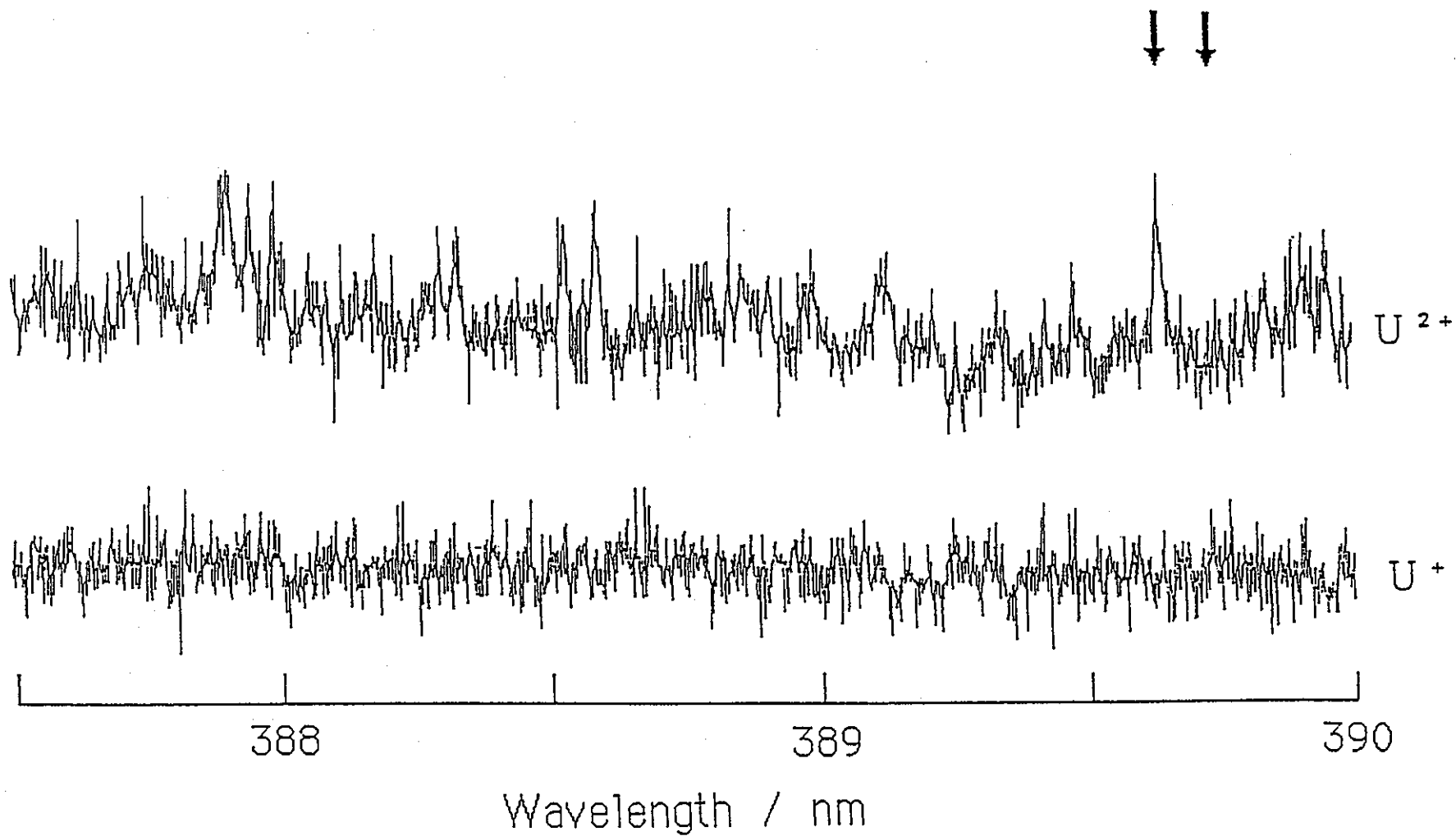


図 6 イオン信号の励起波長依存性

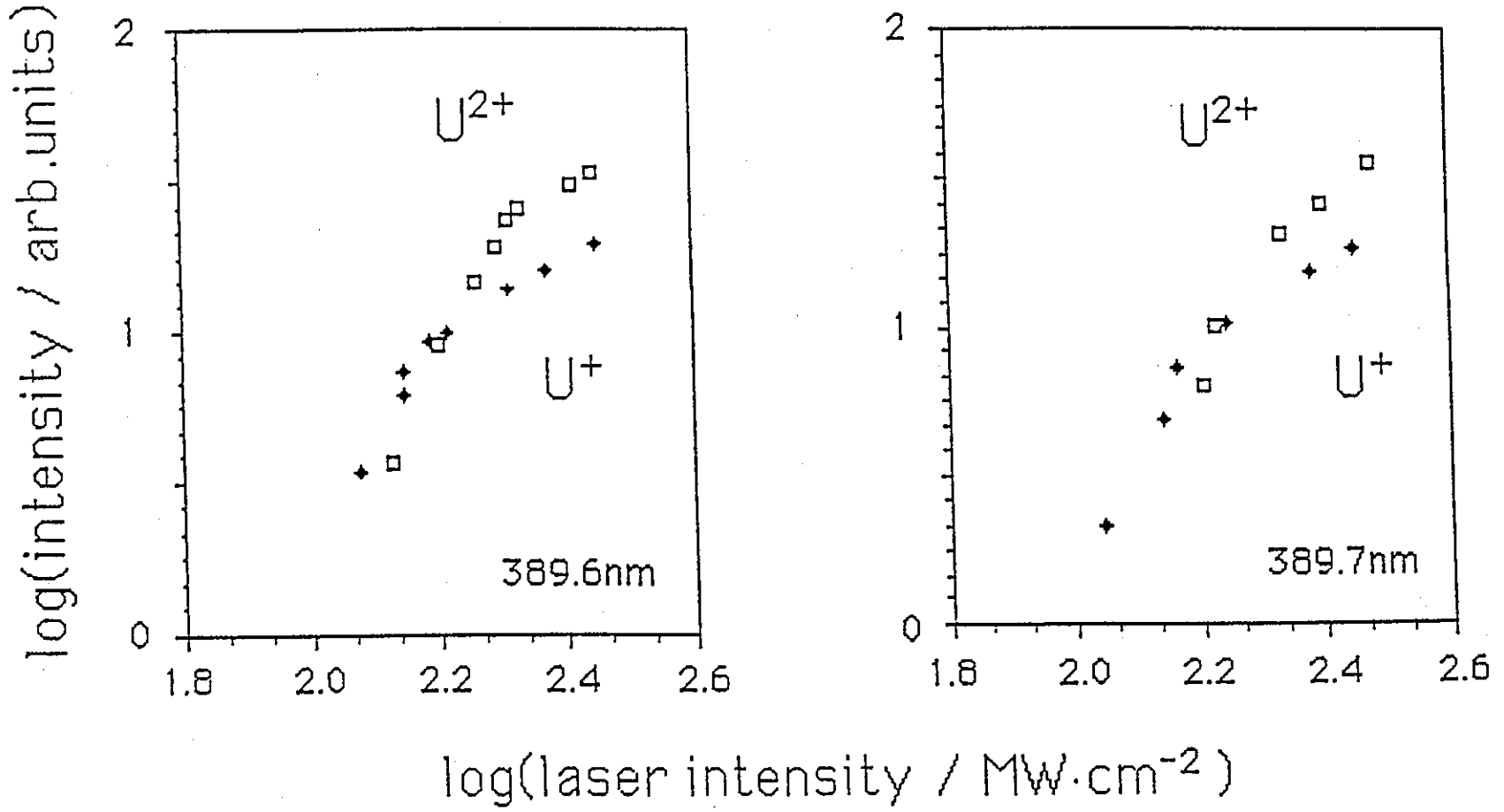


図7 イオン信号のレーザー強度依存性

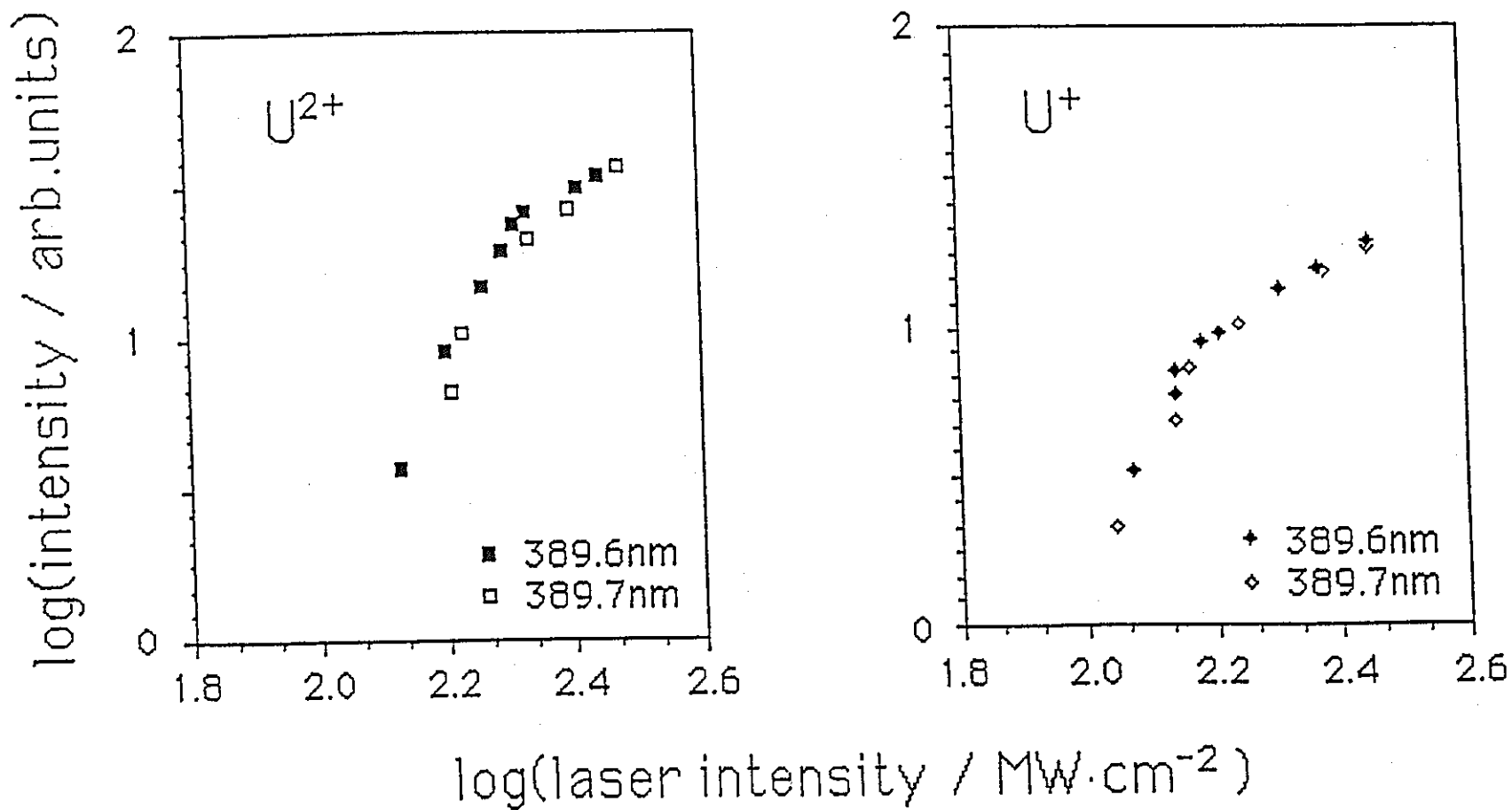


図8 イオン信号のレーザー強度依存性

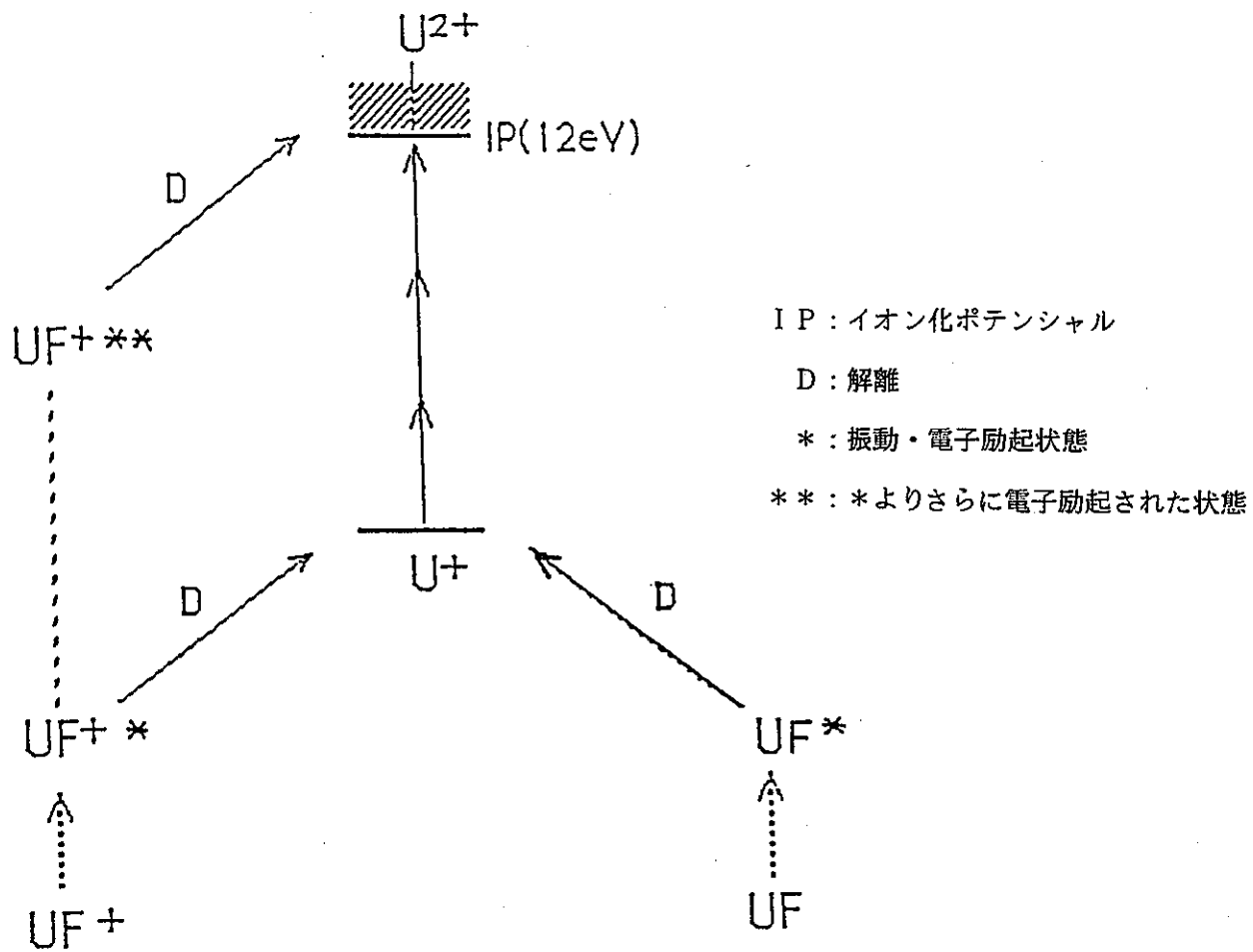


図 9 U^{2+} の生成過程