

アクチニドの電子配置エネルギー

井 本 正 介

Energy Levels of Actinide Configurations

Shosuke Imoto

Energy levels of neutral actinides from Ac to No were calculated in intermediate coupling for the configurations, $f^{N+1}s^2$ and $f^N ds^2$. Parameters of two-electron radial integral and spin-orbit interaction were assumed to obey simple relations with the atomic number. The difference in the lowest level between $f^{N+1}s^2$ and $f^N ds^2$ calculated agreed well with the observed including the sharp discontinuity seen at Am. Calculation also showed that the energy difference between f^{N+1} and f^N , where interaction of the f-core with other valence electrons was neglected, agreed again with the observed difference between $f^{N+1}s^2$ and $f^N ds^2$, and this suggests that the energy differences between these two configurations are mainly described by those in the f-core. The Brewer's theory that the heat of sublimation for a metal is closely correlated with the electron configuration of atoms which constitute the metal is discussed on the basis of this conclusion.

1. ま え が き

アクチニドは原子番号89番のAc（アクチニウム）から103番のLr（ローレンシウム）に至る15個の元素を総称する言葉である。本報告はアクチニド全体を通じてその原子状態の電子構造を系統的に論ずるのが主眼であるが、本論に入る前にこの研究へと導いた一つの興味ある知見を述べたい。

話を簡単にするため、アクチニドといってもここでは原子番号94番のPu（プルトニウム）から98番のCf（カリフォルニウム）までに限る。これらの元素は常温常圧下では金属であり、Puを除けばいずれも同じ複六方晶に属する結晶構造を持っている。結晶の結合力は一般に結晶をばらばらにして原子状態にするに必要なエネルギー、すなわち昇華熱、であらわされるとされている。その測定値はPu-Cfについては表1第2列の通りである。見る通り、値はまちまちで何の

規則性もない。米国カリフォルニア大学のL. Brewer教授はこれに対し、昇華熱を比較する場合、金属と原子が同じ電子配置を持っていないとその比較は正しく行われないと主張した¹⁾。(正確にはこの議論は希土類元素に対し

表1 昇華熱と励起エネルギー

	ΔH_{sub}	$s^2 \rightarrow dsp$	ΔH^*	M-M(A)
Pu	81.7	59.6	141.3	
Am	67.9	(71.)	(138.9)	3.468
Cm	92.5	43.6	136.1	3.496
Bk	74.0	70.5	144.5	3.416
Cf	46.9	97.1	144.0	3.384

$\Delta H_{\text{sub}}, s^2 \rightarrow dsp, \Delta H^* : \text{kcal/mol}$

てなされたものである。) Brewerによれば、複六方晶を含む六方晶の金属はdspという電子配置を持っている。一方希土類元素やアクチニドの多くは原子状態では s^2 という電子配置を持っており、両者に喰違いがある。原子において s^2 からdspに励起するに必要なエネルギーは分光学的に測定されているので、これを昇華熱に加えて金属も原子も同じdspという原子配置で比較すべきである。これがBrewerの考えである。表1第3列に $s^2 \rightarrow dsp$ の励起エネルギーを示す。第4列は両エネルギーを加えたものであるが、ふしぎに140kcal/mol前後のほぼ一定の値となっている。このことはこれらの金属の真の結合力がほぼ同じであることを示している。実際、結合力の他の目安である原子間距離を見てみると、Puを除き第5列に示す通りほぼ一定の値を保っている。すなわち、Pu-Cfに関する限り、金属の昇華熱と原子の $s^2 \rightarrow dsp$ 励起エネルギーとはたがいに補い合うものとなっており、昇華熱における不規則性の原因を調べるには原子の励起エネルギーを追求すればよいことになる。

アクチニド原子の最安定な配置は、Th(トリウム)を除けばすべて $f^{N+1}s^2$ または $f^N ds^2$ である。 f^N の表示を省いて簡略化すれば s^2 または ds^2 である。この二つの電子配置はアクチニドにおいて最も基本的である。そして実は上記の議論においてdspの代りに ds^2 をとっても同じことが成立する。すなわち、昇華熱と $s^2 \rightarrow ds^2$ の励起エネルギーとの和はほぼ96kcal/molの一定値をとるのである。したがって以下では $s^2 \rightarrow ds^2$ 励起エネルギーを取り上げることにする。 $s^2 \leftrightarrow ds^2$ エネルギー差は分光学的に極めて精度よく測定されている。図1は ds^2 の電子配置を基準とし、 $s^2 \rightarrow ds^2$ のエネルギー差を原子番号に対してプロットしたものである。すなわち $s^2 \rightarrow ds^2$ の励起エネルギーとは正負が逆となっている。図はAm-Cm(キュリウム)の所で大きな不連続があるのを示している。Brewerの説に従えば、この不連続が金属の昇華熱の不規則性をもたらしたことになるわけである。

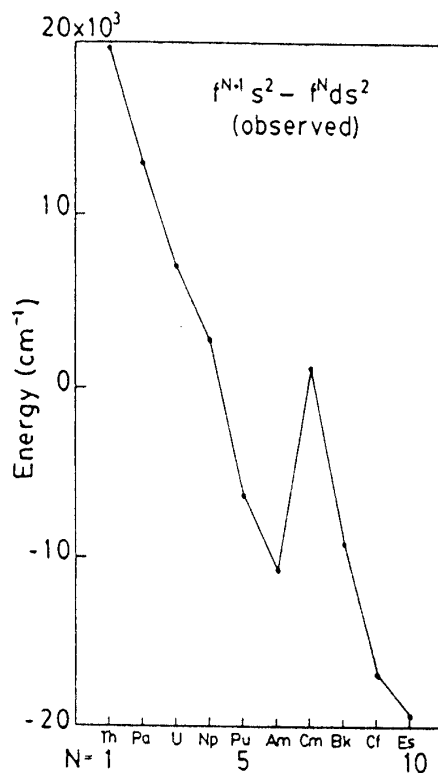


図1 $f^{N+1}s^2$ と $f^N ds^2$ とのエネルギー差(基底レベル間)

2. エネルギーレベルの計算

一般に価電子エネルギーをあらわすハミルトニアンは、(1) 電子配置によってきまる値 E_0 、(2) 電子間反発によるエネルギー、及び(3) スピン軌道相互作用の三つの項の和として与えることができる。エネルギーレベルを求めるには、このハミルトニアンを表現する行列を対角化すればよく、その固有値がエネルギーを与える。ところでハミルトニアン H の行列要素 H_{ij} は基礎となる波動関数を $\{\phi_i\}$ とするとき

$$H_{ij} = \int \phi_i^* H \phi_j d\tau$$

であり、基礎関数には一つの電子状態 (microstate) を次のように指定したときの Slater 行列式をとるのがふつうである。いま f^3d という電子配置を例にとる。1 個の f 電子がとり得る状態は、 f 電子は $l=3$ であるから、 $m_l=3, 2, 1, 0, -1, -2, -3$ の値をとりうる上、各々が $m_s=1/2$ 及び $-1/2$ のスピンの値をとることができるので、その数は合計14個となる。Pauliの禁制により、この小状態 (microstate) には2個の電子は入れないので、3個の f 電子はたとえば図2のように別々の小状態に入る。同様に d 電子 ($l=2$) には10個の小状態が可能で、1個の d 電子が仮に図2のような状態にあったとする。各小状態を室と名付けると、 f^3d の4個の電子がとる状態は3個の f 電子が f 軌道のどの室に入り、1個の d 電子が d 軌道のどの室に入るかを指定することによって与えられる。この指定により直ちに一つの重要な量に値が与えられる。それは内部量子数 J の Z 軸成分 m_J であり、

$$m_J = \sum m_l + \sum m_s$$

である。図2の場合、 $\sum m_l = 5$ 、 $\sum m_s = 1$ であるから $m_J = 6$ である。量子力学によれば、ハミルトニアンが電子間反発とスピン軌道相互作用のみを含む場合、 J はよい量子数であり、したがって m_J もよい量子数である。すなわち同じ m_J 値を持つ電子状態の間でのみ行列要素 H_{ij} が0でない値を持つことになる。ただここで注意すべきことは m_J の値が等しいことは J 値が等しいことではないことである。たとえば $J=2$ の場合、 m_J は $2, 1, 0, -1, -2$ の値をとりうる。 $J=3$ の場合には $3, 2, 1, 0, -1, -2, -3$ の値をとりうる。したがって $m_J=2$ といっても、 $J=2$ に属するもの、 $J=3$ に属するもの、あるいはそれ以上の J に属するものが

	f-orbital							d-orbital				
$m_l \backslash m_s$	3	2	1	0	-1	-2	-3	2	1	0	-1	-2
1/2	○				○				○			
-1/2		○										

図2 f^3d microstateの一例

混在している。それ故上記のような指定では m_J は求められても J を決定することはできない。このように指定された状態は一般にいくつかの J 状態の混合状態となっている。

ところですでに図2から示唆されるように、一つの電子配置には数多くの電子状態が存在する。ふたたび f^3d を例にとると、14個の室に3個の電子を入れる組合せは ${}_{14}C_3=364$ であり、10個の室に1個の d 電子を入れる組合せは10であるから、 f^3d には合計3640の状態が属する。これを m_J 値によって分類すると表2の通りとなる。 m_J の最高値は11であり、これは $J=11$ からのみ来るものであるから、 $J=11$ に属する状態の数は $m_J=11$ のものと等しく1個である。次に $m_J=10$ に属するものは6個あるが、このうち1個は $J=11$ に由来するもので、残りの5個相当分が $J=10$ に属する。こうして J の各数値に対応する状態の数を求めることができ、これを同じく表2に示す。いうまでもなく、各 J に属する状態の数は m_J に属する状態

表2 f^3d のレベル分布

J または m_J	同一 m_J の 状態数	J 多重項 の数
11	1	1
10	6	5
9	17	11
8	36	19
7	67	31
6	111	44
5	165	54
4	226	61
3	287	61
2	338	51
1	373	35
0	386	13

の数よりもずっと少ない。既述の通り J はよい量子数であるから、異なった J 値を持つ状態間の行列要素は0であり、何らかの方法により同じ J 値を持つ状態のみを指定できるならば、取り扱う行列の大きさを減ずることができる。このためいくつかの方法が考えられているが、ここでは行列の大きさを顧みず、同じ m_J 値を持つ状態をすべて取上げ、これらの間の行列要素を計算した。この方法は大きな行列を扱わねばならない点で不経済であるが、計算の上で一般性が失われず、コード化がより容易となる利点がある。

3. パラメーターの数値選択

電子配置が $f^{N+1}s^2$ の場合、 s^2 は閉殻であるから考慮する必要はなく、行列要素は E_0 を除き、

$$H_{ij} = f_2(ij) F^2(ff) + f_4(ij) F^4(ff) + f_6(ij) F^6(ff) + d(ij) \zeta_f \quad (1)$$

であらわされる。ここにはじめの三項は電子間反発に、四項目はスピン軌道相互作用によるものである。また f_2 、 f_4 、 f_6 及び d は波動関数の角運動量部分の寄与によるもので、正確に求めることができ、分数またはその平方根という簡単な値を持つ。 F^2 、 F^4 、 F^6 は二電子動径積分(two-electron radial integral)と呼ばれるもので、電子状態に関係なく二つの f 電子という関係のみによって定まる値である。これも量子力学的に計算されているが²⁾、その計算値そのものを用いてエネルギーレベルを実際に求めてみると測定値と全く合わないの、これをパラメーターとして取扱うことが多い。スピン軌道相互作用についても同様で、 $d(ij)$ は正確に計算で求め、 ζ_f はパラメーターとして扱う。したがって問題は F^2 、 F^4 、 F^6 及び ζ_f の四つのパラメーターに適当な値を与えることに帰着する。

f 電子間の電子間反発のパラメーター F^2 , F^4 , F^6 に対してはすでにアクチニドイオンの吸収スペクトルを説明するため、種々の場合について数値選択が行われてきた。一方上述のように量子力学による計算も行われ、その結果は、数値そのものの大きさは別として、 F^2 は原子番号とともにほぼ直線的に増加すること、 F^4/F^2 及び F^6/F^2 はアクチニド全体を通じてほぼ一定の値をとることを明らかにしている。ここではこの傾向と parameter fitting の結果とを合わせ考え、次のように仮定した。

$$F^2 = 3200Z - 246400 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

$$F^4/F^2 = 0.65$$

$$F^6/F^2 = 0.47$$

ここに Z は原子番号である。スピン軌道相互作用 ζ_f についても同様の考えに基づき、

$$\zeta_f = 21024 - 578Z + 4Z^2$$

と仮定した。 ζ_f が Z の二次項を含むのは、量子力学的計算の結果²⁾ が原子番号の高い所での急増を示しているのを取入れたためである。Gerkenら³⁾ もアクチニド全体に対する数値選択を行っているが、 F^2 についてはここで仮定したものと大差はなく、 ζ_f についてはかなり高い値を採用している。

われわれの数値選択が大体において妥当なものであるかどうかを検べるため、Cm の $5f^8 7s^2$ の測定レベル⁴⁾ と計算結果との比較を行った。図3はこの比較を示したもので、 $J=6$ のレベルで測定値と計算値とを一致させた場合のプロットである。まず満足すべきものと考えらる。

電子配置が $f^N ds^2$ の場合は行列要素には(1)式の項にさらに次の項 H'_{ij} が加わる。

$$H'_{ij} = h_2(ij) F^2(fd) + h_4(ij) F^4(fd) + g_1(ij) G^1(fd) + g_3(ij) G^3(fd) + g_5(ij) G^5(fd) + c(ij) \zeta_d \quad (2)$$

ここに F^2 , F^4 , …… G^5 は d 電子と f 電子の間の二電子動径積分であり、パラメーターとして取扱われる。 h_2 , h_4 , …… g_5 は角運動量に関する積分で代数的に計算される。 ζ_d は d 電子のスピン軌道相互作用パラメーターである。これらのパラメーターの値の推定は大へん困難である。理論計算の結果とウラン原子への適用例⁵⁾、さらにこれらのパラメーターの原子番号依存性は小さいだろうという考察⁶⁾を考慮してここでは ζ_d を除きすべて原子番号によらないとし、以下のように仮定した。

$$F^2(fd) = 0.225A$$

$$F^4(fd) = 0.12A$$

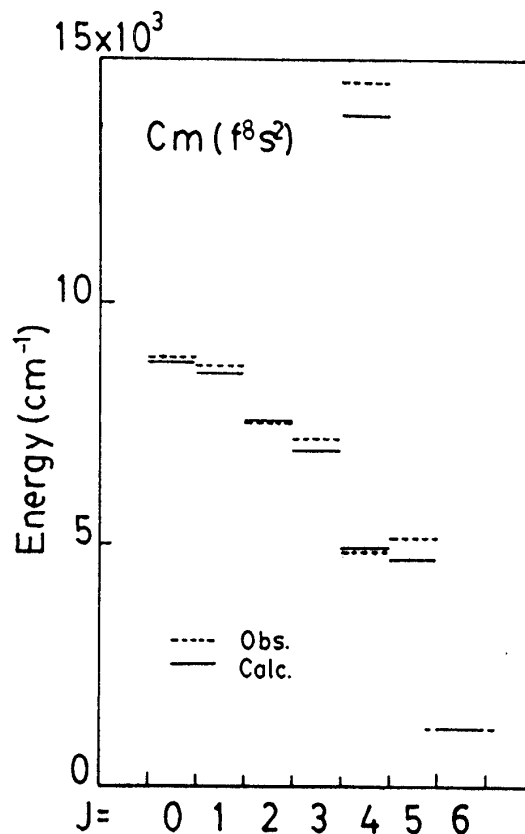


図3 Cm ($f^8 s^2$) のエネルギーレベル

$$G^1(fd)=0.16A$$

$$G^3(fd)=0.11A$$

$$G^5(fd)=0.075A$$

ただし $A=43425\text{cm}^{-1}$ である。 ζ_d については原子番号96番までは

$$\zeta_d = 59Z - 4065 \text{ cm}^{-1}$$

とし、それ以降は 1599cm^{-1} 一定とした。

図4はCmの $5f^7 6d 7s^2$ について測定値と計算値とを比較したものである。ここでは $J=2$ の基底レベルで計算値と測定値とを合わせている。なお、 $m_J=2$ を満たす状態数は2820で、この大きさの行列を対角化する必要があった。因みに $J=2$ に属するレベル数は326である。図4から、ここで行ったパラメーターの数値選択はほぼ妥当なものであると考える。

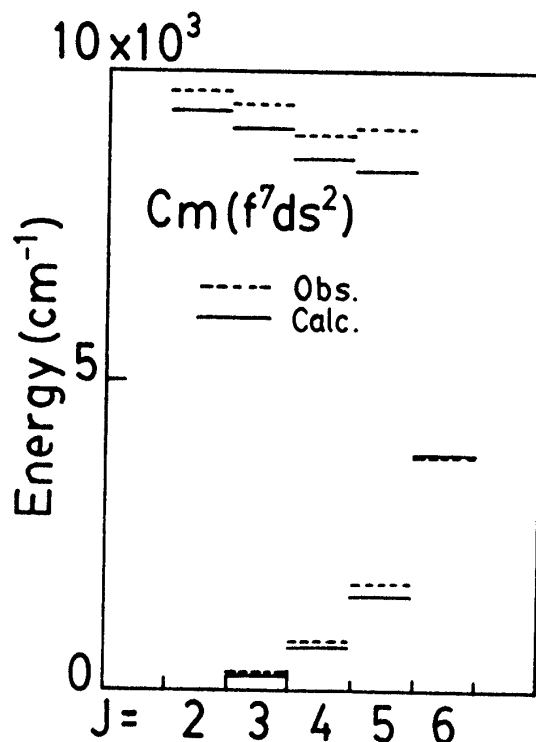


図4 Cm ($f^7 ds^2$) のエネルギーレベル

4. 計算による $f^{N+1} - f^N$ エネルギー差

以上に述べたようにアクチニド全体に対しパラメーターの値を仮定すると、電子反発及びスピンの軌道相互作用の行列要素が計算でき、これを対角化することによってエネルギーレベルが求められる。その最小のエネルギーが基底レベルである。ところで第2節のはじめに記したように、各電子配置にはそれに特有のエネルギー E_0 が加わる。これも量子力学的に計算でき、ウラン原子についてはある程度観測値を説明するのに成功しているが⁵⁾、ここではこれもパラメーターとし、アクチニド全体を通じて

$$E_0(f^{N+1}s^2) - E_0(f^N ds^2) = 23 - 3.6N \text{ (} 10^3 \text{ cm}^{-1} \text{)}$$

と置いた。これにより、測定値と比較し得る $f^{N+1}s^2$ の基底レベルと $f^N ds^2$ の基底レベルとの差が計算によって求められたことになる。その結果を図5に示す。図5の測定値は図1と同じである。Th及びPaの二つを除き、計算値は測定値が示す複雑な折れ曲りをよく再現している。

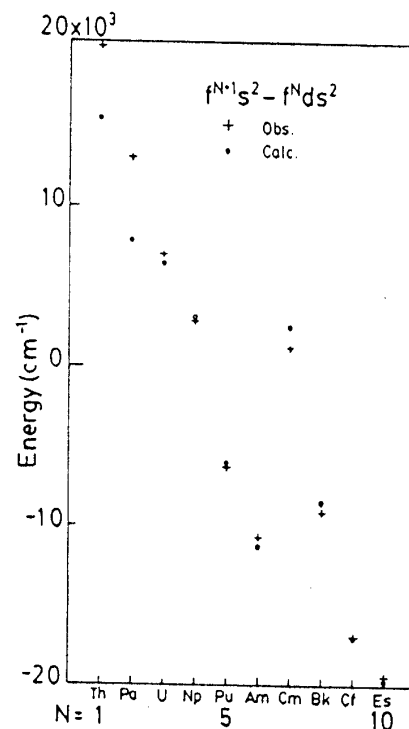


図5 $f^{N+1}s^2$ と $f^N ds^2$ とのエネルギー差
(+ : 測定値, ○ : 計算値)

さて第一節において、金属の昇華熱を補償するものとして $s^2 \rightarrow ds^2$ 並びに $s^2 \rightarrow dsp$ 励起エネルギーが共に可能であることを述べたが、このことは $ds^2 \rightarrow dsp$ 励起エネルギーがアクチニドを通じてほぼ一定であることを意味し、実際この励起エネルギーは原子番号と共に若干の増加を示すも

表3 f^{N+1} と f^N の基底エネルギー

元素	N	$-E(f^{N+1}s^2)$	J	$-E(f^N\square s^2)$	J
Th	1	11028.7	4	2808.0	5/2
Pa	2	24478.4	9/2	12024.6	4
U	3	38774.3	4	26456.2	9/2
Np	4	54664.4	5/2	41652.3	4
Pu	5	77663.6	0	58459.9	5/2
Am	6	103093.6	7/2	82747.5	0
Cm	7	112811.2	6	109023.5	7/2
Bk	8	130526.4	15/2	119074.6	6
Cf	9	154130.1	8	137449.8	15/2
Es	10	177192.3	15/2	161860.2	8
Fm	11	201044.9	6	185567.8	15/2
Md	12	232998.5	7/2	210025.9	6

エネルギーの単位: cm^{-1}

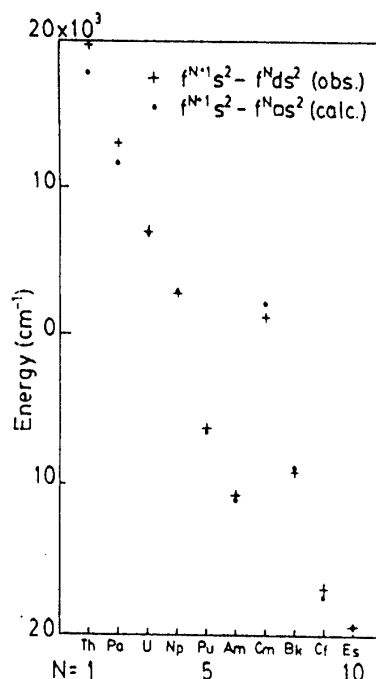


図6 $f^{N+1}s^2$ と $f^N\square s^2$ とのエネルギー差
(+: 測定値, O: 計算値)

のその巾はThからEsまで7 kcal/molに過ぎない。このことはさらに、 f^N が一つの芯 (core) を作り、 ds^2 または dsp の3電子はその芯と比較的ゆるい結合をしているのではないかと暗示する。そこでこの3電子については軌道を特定せず、 f -core のみがあるとした場合のエネルギーを求めてみた。この状態は3価のイオンによく似ているが、真のイオンではなく、パラメーターもイオン用のものでなく第3節で与えた原子向きの値を用いた。なおここではこの状態をあらわすのに $f^N\square s^2$ と記すことにする。 \square は軌道を特定しない電子が1個あるというだけの意味である。表3にアクチニド各元素の原子状態について $f^{N+1}s^2$ 及び $f^N\square s^2$ の基底レベルのエネルギー及びJ値を示す。また電子配置間自体のエネルギー差については

$$E_0(f^{N+1}s^2) - E_0(f^N\square s^2) = 29.294 - 3.338N (10^3 \text{cm}^{-1})$$

と置いた。図6は $f^{N+1}s^2$ と $f^N\square s^2$ の基底エネルギー差をプロットし、 $f^{N+1}s^2 - f^Nds^2$ の実測値とふたたび比較したものである。ここでもTh, Paを除き両者間にはよい一致が得られている。これは $s^2 \rightarrow ds^2$ または $s^2 \rightarrow dsp$ 励起エネルギーは実は主として $f^{N+1} \rightarrow f^N\square$ の励起エネルギーに由るものであることを示している。と同時に f 電子は一つのまとまった芯を構成し、 f -coreモデルの可能性を示唆するものである。

5. あとがき

Brewerは原子内における価電子の電子配置が金属の昇華熱に重要な役割を果たしていることを述べたが、アクチニドや希土類元素においては d , p , s などの価電子でなく、むしろ f 電子のcoreが意味を持っている。すなわち、金属の昇華熱と補償し合うものは価電子の励起エネルギーでなく、1個の f 電子の離芯エネルギーである。まえがきで述べた事実を新解釈するならば次の

ようになる。希土類元素 (Eu, Ybを除く) 及びアクチニドのPu↔Cfは金属状態でf 芯 (3価) を持っている。金属の真の結合力はf 芯をそのまま保ったままばらばらの原子にするに必要なエネルギーである。しかし実際には原子になると f^N 芯に1個のf電子が凝着し f^{N+1} 芯を作る。これは一種の潜熱を与えるため、みかけの結合力, すなわち昇華熱は真の結合力よりもこの潜熱分だけ低くなるわけである。潜熱は図6に見るようにAm↔Cf間で不連続を示すため, 昇華熱もまたこの間で不規則性を蒙むことになるのである。

参 考 文 献

- 1) L. Brewer, J. Opt. Soc. Am., 61 (1971) 1101-1111.
- 2) J. P. Desclaux & A. J. Freeman, in: A. J. Freeman and G. H. Lander (eds.), Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides, Vol.1, Elsevier, Amsterdam, 1984, p.28.
- 3) F. Gerken and J. Schmidt-May, J. Phys. F: Met. Phys. 13 (1983) 1571-1580.
- 4) E. F. Worden & J. G. Conway, J. Opt. Soc. Am., 66 (1976) 109-121.
- 5) S. Imoto, H. Adachi & S. Asai, in: Proc. 2nd International Conference on the Electronic Structure of the Actinides, Wroclaw, Poland, 13-16 Sept, 1976, pp.61-65.
- 6) M. S. Fred & J. Blaise, in: J. J. Katz, G. T. Seaborg and L. R. Morss (eds.), The Chemistry of the Actinide Elements, 2nd edition, Vol.2, Chapman and Hall, New York, 1986, pp.1196-1234.