

ウランにおける電子レベル間遷移確率 (III)

井 本 正 介*

Transition Probability between Electronic Levels of Atomic Uranium (III)

Shosuke IMOTO

For the ionization process of neutral uranium atom from an excited level belonging to f^3dsp by successive photon absorption three transition series were foreseen to be worth investigation: (A) $f^3dsp \rightarrow f^3ds8s \rightarrow f^3dsnp \rightarrow f^3ds$, (B) $f^3dsp \rightarrow f^3ds7d \rightarrow f^3dsnp \rightarrow f^3ds$, (C) $f^3dsp \rightarrow f^3ds7d \rightarrow f^3dsnf \rightarrow f^3ds$. The angular part of probability for each of transitions with electron promotion involved in these series were computed. As a measure of probability for the ionization from f^3dsnp (or nf) to f^3ds , the overlap integral between a state before ionization and one after that was calculated. The result for the latter imposed a restriction $n \geq 11$ on the series (A) and (B), which subsequently lead to a small value for the radial part of transition probability. Although the value for the series (C) with $n=7$ was as large as three hundreds times that for the series (B), the overlap integral was found to be generally small.

1. はじめに

前報告¹⁾では、中性ウラン原子の励起状態 f^3dsp より f^3ds^2 , f^3d^2s , f^4ps 及び f^3ds8s の各レベルへの遷移確率を計算した結果を記し、このうち f^3ds8s への遷移のみが第二段励起として有効であることを示した。そして今後の課題として、他に第二段励起として有効なものがあるかどうかを探索すると共に、イオン化に通ずる第三段励起について考察することを挙げた。本報告ではこの課題に答えるため、先ず f^3dsp よりイオン化に至る過程にどのような可能性があるかを調べ、次にその過程について遷移確率を計算した結果を述べる。

ある励起状態がレーザー光によりさらに励起されてイオン化する機構としては、その電子状態が光子の吸収により別な離散的なエネルギー状態に励起され、それが自動電離してイオン化すると考えた。これは一つのモデルであり、実際にはシュタルク効果などがはたらいて複雑なイオン

* 教養部

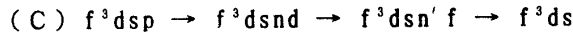
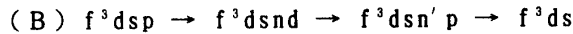
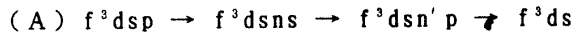
化が起こるようであるが、ここでは励起 + 自動電離というモデルのみを取上げた。ところで第一イオン化ウラン U II のエネルギーレベルは、基底状態が $f^3s^2(J=4.5)$ であり、つづいて 289.04cm^{-1} の所に $f^3ds(J=5.5)$ がある。 8000cm^{-1} までの低位の所では f^3s^2 と f^3ds との二つの電子配置がほとんどを占めるので、ここでもこの二つだけを考える。この電子配置に自動電離する前の第三励起状態を考えると、これはパリティが偶でなければならない。中性ウラン原子の基底状態 f^3ds が奇のパリティを持ち、それより三回の励起を経るからである。したがって第三励起状態は f^3dsnp , f^3dsnf , f^3s^2np , f^3s^2nf のいずれかとなる。 f^4s^2 , f^4ds , f^3d^2s も形の上では可能であるが、いずれもエネルギーが低く考慮から除外した。

一方、 f^3dsp を第一励起状態と限定した場合、これから電気双極子輻射吸収によって遷移し得る電子配置は、 $f \rightarrow d$, $d \rightarrow f$, $d \rightarrow p$, $p \rightarrow d$, $p \rightarrow s$, $s \rightarrow p$ が可能であり、これを整理すると表 1 のようになる。ここでは f^3dsp を構成する電子 (5f, 6d, 7s, 7p) とそれ以外の電子とを区別し、後者の主量子数については一般に n と記した。問題はこうして得られた第二励起状態と、先にイオン化の方から考えられた第三励起状態との間の整合性である。最初の選別は電気双極子輻射吸収による遷移の可否に基づく。表 1 で \times と示したものは 1 個の電子の遷移ではそれが不可能なものである。第二の選別はエネルギー的なものである。すでに前報に述べたように、基底状態の高い電子配置のレベルから基底状態の低い電子配置の励起レベル (エネルギー的には後者の方が高い場合) へは一般に大きな遷移確率を持つものが見られない。また ps は s^2 よりもまた dp よりもエネルギーが高いことが知られている。 dp は ds はよりも高い。したがって、たとえば $f^3psnf \rightarrow f^3dsnf$ や $f^3psnp \rightarrow f^3s^2np$ のような励起には大きな遷移確率は期待できない。これらのものを表 1 では $\#$ で示した。さらに f^3dsp より f^3ds^2 , f^4ps への遷移が有効でないことは前報で見た通りであるから、これらには $-$ 印を付した。

 表 1 f^3dsp より二段階励起を経て f^3ds へイオン化する可能性

励起電子	第二 励起状態	第三励起状態			
		f^3dsf'	f^3dsp'	f^3s^2f'	f^3s^2p'
5f/6d	f^2d^2ps	\times	\times	\times	\times
5f/nd	$f^2dd'ps$	\times	\times	\times	\times
6d/5f	f^4ps	$-$	$-$	$-$	$-$
6d/nf	$f^3f'ps$	$\#$	\times	$\#$	\times
6d/7p	f^3p^2s	\times	\times	\times	\times
6d/np	$f^3pp's$	\times	$\#$	\times	$\#$
7p/6d	f^3d^2s	$-$	$-$	$-$	$-$
7p/nd	$f^3dd's$	\circ	\circ	\times	\times
7p/7s	f^3ds^2	$-$	$-$	$-$	$-$
7p/ns	f^3dss'	\times	\circ	\times	\times
7s/7p	f^3dp^2	\times	\times	\times	\times
7s/np	f^3dpp'	\times	$\#$	\times	\times

これらの選別の結果残ったものに○印を付したが、それは次の三系列に限られた。



すなわち、第二励起状態としては f^3dsns と f^3dsnd とのみが選ばれる。エネルギー的には ns としては $8s$ が、 nd としては $7d$ が最も可能性が高い。 f^3ds8s については前報で見た通りである。 f^3ds7d についてはまだそのレベルが同定されていないが、 f^3s^27d の基底レベルが $27920.942(^5L_6)$ と同定されている。 ds と s^2 とのエネルギー差についてはこれを示唆するものがいくつかある。 f^4ds と f^4s^2 との差は 7819cm^{-1} 、 f^3dsp と f^3s^2p との差は 1180cm^{-1} である。 f^3ds7d と f^3s^27d とのエネルギー差がこの両者の間にあるとすると、 f^3ds7d のエネルギーは $29000\sim 36000\text{cm}^{-1}$ となり、第二励起状態として適当なエネルギーを持つと思われる。このように第二励起状態を決めると、上記の三系列はいずれも f^3ds を一つのコアとし、残る一電子が(A)では $7p \rightarrow 8s \rightarrow np$ 、(B)では $7p \rightarrow 7d \rightarrow np$ 、(C)では $7p \rightarrow 7d \rightarrow nf$ と遷移していると見ることができる。

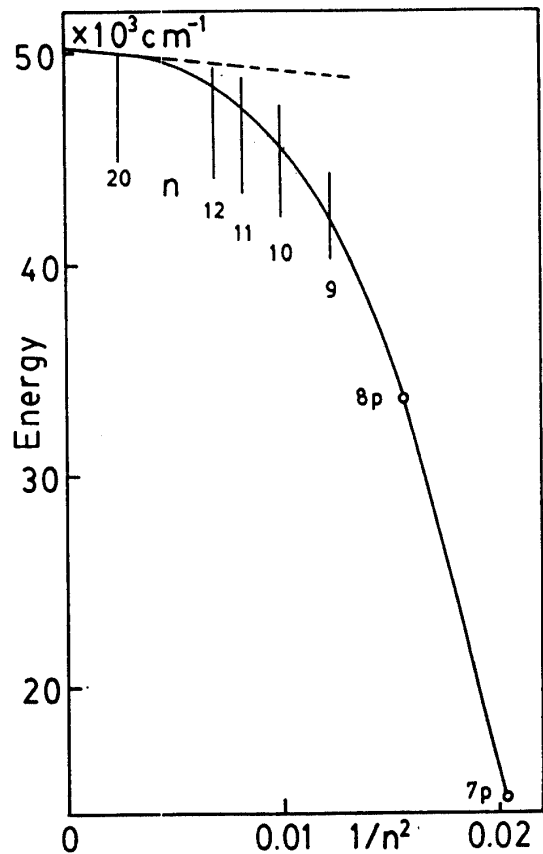
2. イオン化の考え方

先に述べたように、たとえば f^3ds8s からのイオン化は先ずこれが f^3dsnp に励起され、次に np 電子が離れて f^3ds が残るものと考ええる。前者が狭い意味での第三段励起であり、後者が自動電離である。第三段励起において注意すべきことは、 f^3dsnp (f^3dsnf も同じ)の基底レベルは n の増加と共にリドベルク系列をなして f^3ds へのイオン化エネルギーに無限に近づくことである。シュタルク効果その他により外からのエネルギー供与がなく、また磁気双極子輻射吸収などが無い限り、 f^3dsnp の基底レベルからのイオン化はあり得ない。したがってイオン化を起こすためにはその励起レベルまで遷移させることが必要である。ここでは f^3dsnp の n がどの位の値でなければならないかを考えてみよう。 $n \geq 8$ について現在同定されている f^3dsnp は $n = 8$ の場合の $33639.562\text{cm}^{-1}(^7M_6)$ ただ一つである。一方リドベルク系列に対しては

$$E_n = I - R/n^2$$

が成り立つ。ここに I はイオン化エネルギー、 R

図1 np のエネルギー



はリドベルク常数である。 f^3ds に対するイオン化エネルギーは 50247.3 cm^{-1} と求められている²⁾。これらを図示すると図1となる。図1において実測されているのは $n = 7, 8$ の場合と $n > 40$ のリドベルク系列を成す場合²⁾とであり; その中間の n に対するエネルギーは知られていない。しかしここでは $7p$ と $8p$ の点を結び, その延長がリドベルク系列に漸近するように仮に線を引いてみた。これによれば $n = 9, 10, 11, 12$ に対する f^3dsnp の基底レベルとイオン化エネルギーとの差はそれぞれ $8200, 4600, 2800, 1800\text{ cm}^{-1}$ となる。後に詳論するが, イオン化に達する n の値は少なくとも 11 でなければならない。

次に自動電離について考察してみよう。イオン化現象の一つとして価電子の光電子分光があり, そのイオン化断面積を求める理論が Coxらによって与えられている³⁾。Gerken はこれを改良し, 実際にパラメーターに数値を与えることによって, すべての $4f^n$ 及び $5f^n$ の原子に対しその光電子分光のスペクトル強度を求める計算を実行した^{4, 5)}。われわれはGerken の計算過程を検討した結果, イオン化を $f^n \rightarrow f^{n-1} \cdot f'$ であらわすと, 遷移前後の状態の重なり積分がGerkenの与えた強度と全く一致することを見出した。ここに f' はイオン化により遊離した f 電子をあらわし, 計算上では他の f 電子と相互作用を持たないとするものである。この方法 (MJ法と名付ける) によれば面倒な coefficient of fractional parentage を取扱う必要もなく, また f^3dsp のような複雑な電子配置のイオン化にも適用できる。表2は $5f^3 \rightarrow 5f^2$ に対してMJ法を適用したものとGerkenの方法によるものとを比較したものである。ただMJ法では f と f' との相互作用を全くゼロにすると縮退が十分にとれない場合があるので, f と f' との間のスレーター積分を有限のある小さな値とした。このため元来ならば一つの固有値であるべきものが二つに分裂しているが, それらは f' 電子が $J = 7/2$ を持つ場合と $J = 5/2$ を持つ場合とに対応している。二つの確率の合計はGerkenの方法による結果と一致している。なお, Gerkenの与えた値⁵⁾も最右列に記したが, Gerkenは配置間相互作用を取り入れているため, 数値に若干の差を生じている。

表2 イオン化確率に対するMJ法とGERKENの方法との比較

固有値 (cm^{-1})	MJ法	二項の和	GERKEN法	GERKEN ⁵⁾
-10455.553	1.053430			
-10455.502	1.154056	2.207486	2.207472	2.2134
-7310.375	0.100120			
-7310.349	0.520496	0.620617	0.620620	0.6209
-6290.837	0.002749			
-6290.754	0.129306	0.132056	0.132066	0.1274
-4082.252	0.000163			
-4082.211	0.031974	0.032137	0.032137	0.0314
-3780.704	0.000138			
-3780.636	0.003185	0.003322	0.003322	
-2629.648	0.001210			
-2629.590	0.001922	0.003132	0.003132	

3. 遷移確率及びイオン化確率の計算結果

3.1 $f^3ds8s \rightarrow f^3dsnp \rightarrow f^3ds$

f^3ds8s より f^3dsnp への遷移確率は前報^{1), 2)}と同様の方法で計算した。 f^3dsnp のスレーター積分を求める方法並びに結果は紙面の都合で省略する。スピン軌道相互作用の値は f^3dsp と同じとした。 f^3dsnp より f^3ds へのイオン化については前章で述べたように f^3dsnp と f^3dsp' との重なり積分を求めた。 p' は f^3ds と相互作用の極めて小さい p 電子である。表3は主要なレベルについて $f^3ds8s \rightarrow f^3ds$ の遷移確率(角運動量部分)と $f^3dsnp \rightarrow f^3ds$ のイオン化確率とを示したものである。 f^3ds8s と f^3ds とに対しては、エネルギーの計算値が実測値によく対応していることから、実測値でレベルをあらわし、 f^3dsnp に対してはその基底レベルからのエネルギー差(計算値)をとった。なお、 f^3ds8s はローマ数字、 f^3dsnp は大文字、 f^3ds には小文字でレベルを指定した。表3の上半分、すなわち $f^3ds8s \rightarrow f^3dsnp$ の遷移確率から分かることは、大きな値を示すものが左上から右下に対角線に沿っていることである。 f^3ds8s の励起エネルギーの高いものが f^3dsnp の励起エネルギーの高いものと大きな遷移確率を持っている。この傾向は表3の下半分、すなわち $f^3dsnp \rightarrow f^3ds$ においても見られる。このことから次のような結果が得られる。 f^3dsnp のレベルDを例にとると、これは f^3ds のbに自動電離する。したがってDがbよりもエネルギー的に高位にあるためには f^3dsnp の基底レベルは f^3ds のイオン化エネルギーより $4647 - 1749 + 289 \approx 3200 \text{ cm}^{-1}$ 以上下位にあってはいけないことになる。Eとcとの関係も同様でほぼ 3200 cm^{-1} を与える。A, B, Cとaとの関係は $3500 \sim 3900 \text{ cm}^{-1}$ を与える。これは f^3ds10p では不可能である。この場合エネルギー差は 4600 cm^{-1} と推定されたからである。したがってnの最小値は11となる。

表3 $f^3ds8s \rightarrow f^3dsnp$, $f^3dsnp \rightarrow f^3ds$ の遷移確率(角運動量部分), エネルギーの単位は cm^{-1}

f^3dsnp		A	B	C	D	E
f^3ds8s		3472(5)	3523(6)	3900(7)	4647(8)	5161(7)
1	32857.4(5)	1.547	1.045	-	-	-
2	33421.1(6)	1.808	2.413	2.994	-	0.045
3	34659.2(7)	-	0.666	1.656	4.022	0.019
4	35223.3(6)	0.123	0.000	0.074	-	3.501
f^3ds						
a	289(5.5)	0.871	0.806	0.505	-	0.004
b	1749(6.5)	0.045	0.154	0.440	0.610	0.004
c	2295(5.5)	0.045	0.027	0.009	-	0.611

前報¹⁾の表6には $f^3dsp \rightarrow f^3ds8s$ の遷移確率が与えられているので、これを用いると、 f^3dsp より f^3ds8s , f^3dsnp を経てイオン化するまでの遷移確率(角運動量部分)が各過程の遷移確率の積として求められる。 f^3dsp の二つのレベル(14643.9 cm^{-1} と 16900.4 cm^{-1} とに対応するもの)

についてその積を求めた結果を表4に示す。表4によれば遷移確率の大きいものが散見する。しかしこの遷移系列には大きな難点が存在する。遷移確率について以上ではその角運動量部分のみを考えてきた。それはある定まった電子配置間の遷移では動径部分が一定であるからである。しかしいくつかの遷移系列を比較しようとする時には動径積分を考慮しなければならない。動径積分を求めるにはウランの価電子及び励起電子についての動径関数を求めねばならない。最も標準的とされる動径関数はHerman-Skillmanが与えたもので

あるが¹⁾、その表には価電子すなわち5f, 6d, 7sのものが記載されているだけである。著者は5f, 6d, 7sについてその結果をかなりよく再現する数式を作り、その式に従って励起電子の動径関数を計算し、これから動径積分を求めた。動径積分の二乗(原子単位)を表5に示す。主量子数が同じものの間では値が特に大きいことが読みとれる。これらの値を先に選んだ三系列に適用する。第三遷移状態としてはnpではn=11, nfではn=7を選んだ。

表5 動径積分の二乗 $I^2(nl, n'l')$ (原子単位)

	7p	8p	9p	10p	11p	5f	6f	7f
7d	47.86	4.73	1.74	0.95	0.16	0.08	4.99	56.09
8s	17.84	60.16	5.10	0.83	0.03	-	-	-

その結果

(A)	7p	→	8s	→	11p	0.5
(B)	7p	→	7d	→	11p	7.7
(C)	7p	→	7d	→	7f	2684

が得られた。遷移系列(A)に対する値は最も小さく、(B)に比べても1/10以下である。遷移系列(A)の難点は動径積分が小さいことにあるといえよう。

3.2 $f^3dsp \rightarrow f^3ds7d \rightarrow f^3dsnp \rightarrow f^3ds$

3.1と同様の方法により、 f^3dsp より f^3ds7d , f^3dsnp を経て f^3ds に至る経路について遷移確率の積を求めた。しかしその積(角運動量部分)は0.6が最大であり、 f^3ds8s を経由するものに比

表4 $f^3dsp \rightarrow f^3ds8s \rightarrow f^3dsnp \rightarrow f^3ds$ の系列に対する遷移確率の積、レベル系列については表3参照

レベル系列	14643.9(6)	16400.4(7)
1 A a	4.203	-
2 A a	1.673	2.147
2 B a	2.067	2.653
2 C a	1.608	2.064
2 C b	1.398	1.795
3 C a	0.047	1.700
3 C b	0.041	1.478
3 D b	0.138	4.983
4 E c	0.005	0.016

べて、全体としてその大きさは1/5にとどまった。動径積分を考慮すると3倍位の値となる。ただ問題は f^3ds7d のレベルが同定されていないことであり、 f^3ds8s 経由のものに比べてこれが大きい難点といえよう。ここでは計算結果の提示を省略する。

3.3 $f^3dsp \rightarrow f^3ds7d \rightarrow f^3ds7f \rightarrow f^3ds$

この遷移系列の大きな魅力は動径積分が非常に大きいことである。励起する電子 $p \rightarrow s \rightarrow f$ の主量子数がいずれも等しいことがその原因である。しかし、 f^3ds7d のレベルがまだ一つも同定

表6 $f^3ds7f \rightarrow f^3ds$ のイオン化確率 エネルギーの単位は cm^{-1}

	289(5.5)	1749(6.5)	2295(6.5)	5260(7.5)
0	0.964			
223	0.893			
1024	0.038			
1659	0.070	0.882		
1796	0.027	0.964		
1874	0.041	0.882		
2340	0.0077	0.015	0.904	
2732	0.0108	0.056	0.885	
4883	0.0087	0.002	0.0002	0.413
4921	0.0043	0.0025	0.00046	0.592

されていないこと、 f^3ds7f の基底レベルの推定も不可能なことなど、大きな難点が横たわっている。計算においても f^3ds7f については $M_J \geq 7$ に対してのみ固有値及び固有ベクトルを求めることができた。 $M_J = 7$ でもその次元数は2568であった。 f^3dsp より f^3ds7d 、 f^3ds7f を経て f^3ds に至る遷移確率（角運動量部分）の積を求めてみると0.1以上の値のレベル組合せは多く、なかには6.0を越えるものもある。しかしこのようなレベル組合せのほとんどがエネルギー的に見てイオン化が不可能な場合であると思われる。その理由を少し詳しく述べてみよう。表6は f^3ds7f の各レベルから f^3ds の4個のレベルへの自動電離の確率を記したものである。 f^3ds7f のエネルギーは基底レベルからのエネルギー差を示し、 f^3ds は実測値をとっている。表6を見ると、 f^3ds7f のエネルギーと f^3ds のエネルギーとがほぼ等しい所に大きな確率値が存在しており、それ以外の所では値はずっと小さい。これは f^3ds7f が励起した分だけそれに相当する f^3ds の励起レベルに移り易いことを意味する。結局 f^3ds7f の励起レベルを高めても、 f^3ds への自動電離が起こりにくいことになる。この傾向はすでに表3においても見られたが、表6では一層顕著である。このようなことが起こるのは第三励起状態がイオンと電子構造がよく似ているからである。 f^3ds7f では f^3ds と $7f$ との相互作用が小さく、いわばイオンに近い形をとっているからである。本計算による限り、 f^3ds7f を経由する遷移系列はこれが大きな難点となっている。しかし本節のはじめにも述べたように、 f^3ds7f がどの位イオンに近いものであるかはまだ確かなものでなく、また自動電離についても静電場の効果や $f^3ds7f \rightarrow f^3s^2$ のイオン化などここで考慮しなかった問題が別な効

果を生み出す可能性もあるので、ここで性急な結論を出すことは控えたい。

4. 結 論

光子の吸収による中性ウラン原子の励起として電気双極子輻射吸収のみを考え、 f^3dsp からさらに2回の励起を経てイオン化に至る遷移系列を検討した結果、(A) $f^3dsp \rightarrow f^3ds8s \rightarrow f^3ds11p$, (b) $f^3dsp \rightarrow f^3ds7d \rightarrow f^3ds11p$, (C) $f^3dsp \rightarrow f^3ds7d \rightarrow f^3ds7f$ の三系列が有望なものとして浮かび上がった。しかし、(A) に対しては遷移積分の値が小さいという難点、(B) (C) に対しては f^3ds7d のレベルがまだ同定されていないという難点が大きな障害になっている。(C)は遷移積分の値が特別大きい、 f^3ds7f が自動電離し得るかどうか疑問がかかっている。電気双極子輻射吸収と光電子分光様のイオン化のみのモデルに従えば、三段階励起による中性ウラン原子のイオン化に特に大きい遷移確率を期待するのはむづかしいといえよう。ただ実際のレーザー励起ではこのモデルから外れた現象が観察されており、それらの効果、特にイオン化における効果が上記の結論をシフトさせる可能性が考えられる。

参 考 文 献

- 1) 井本正介, 福井工大研究紀要 22 (1992) 265
- 2) A. Coste, R. Auril, P. Blancard, J. Chatelet, D. Lambert, J. Legre, S. Liberman, and J. Pinard J. Opt. Soc. Am. 72 (1982) 103
- 3) P. A. Cox, J. K. Lang, and Y. Baer, J. Phys. F : Met. Phys. 11 (1981) 113
- 4) F. Gerken, J. Phys. F : Met. Phys. 13 (1983) 703
- 5) F. Gerken, and J. Schmidt-May, ibid 1571
- 6) 井本正介, 福井工大研究紀要 21 (1991) 231
- 7) F. Herman and Skillman, Atomic Structure Calculations, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1963

(平成4年12月10日受理)