

# ウランにおける電子レベル間遷移確率(IV)

井 本 正 介\*

## Transition Probability between Electronic Levels of Atomic Uranium (IV)

Shosuke IMOTO

According to the calculation of energies and transition probabilities on  $f^37d$  and  $f^37f$  by intermediate coupling scheme, these configurations are considered to be a system of weak coupling between the ionic core and the electron in an excited orbit. A state of  $f^37d(7f)$  is described as caused by the spin-orbit splitting of an ionic state. Some criterions ruling the transition and the autoionization are deduced and they are applied to the ionization process of  $f^3ds7d$  through  $f^3ds7f$ . It is concluded that ionization of  $f^3ds7d$  with high probability is not expected unless the ground state of  $f^3ds7f$  is higher than  $40000\text{ cm}^{-1}$ .

前報告<sup>1)</sup>で、 $f^3dsp$  より  $7p \rightarrow 7d \rightarrow 7f$  の遷移を経てイオン化に至る過程が、イオン化確率としては大きい値を持つもののエネルギー的にイオン化が不可能である場合が多いことを述べた。本報告ではその理由を明らかにすると共に、どのような条件でイオン化が可能になるかを考察する。見通しをよくするため、先ず簡単な電子配置から成る遷移過程  $f^37d \rightarrow f^37f \rightarrow f^3$  のイオン化をとり上げ、そこで得られた結果に沿って  $f^3ds7d \rightarrow f^3ds7f \rightarrow f^3ds$  のイオン化過程を考察する。考察に用いた計算は、前報告と同じく中間結合方式に基づくエネルギーと固有ベクトルの計算であり、電子レベル間遷移は電気双極子輻射吸収のみによって起ると仮定し、イオン化は遷移とこれに続く自動電離によるとした。

### 1. $f^37d$ の電子構造

電子配置  $f^3s^27d$  (以下  $s^2$  を省略) に属するレベルは基底状態 ( $27920.9\text{ cm}^{-1}$ ) が知られているにすぎない<sup>2)</sup>。しかし  $33119.0\text{ cm}^{-1}$  にある  $J=7$  の状態は、 $f^3p$  から励起され  $f^3$  イオンの  $^4I_{9/2}$  にイオン化される事実<sup>3)</sup>から、これも  $f^37d$  に属する可能性は大きい。ここではそのように仮定した。スレーター積分については、 $f-d$  間の相互作用を含むものの値をやや小さくとしたところ、 $J=7$  の励起レベルが基底状態より  $5184\text{ cm}^{-1}$  高いという計算結果を得、測定値  $5198\text{ cm}^{-1}$  と一致したので、そのス

---

\* 教養部

レーター積分値を採用した。

図1は中間結合方式によって求めた、 $f^3 7d$ の $J \geq 5$ の各レベルのエネルギーを図示したものである。同図にはイオン状態 $f^3$ のレベル図を付したが、 $f^3$ のレベルと $f^3 7d$ のレベルとの関係が明白にあらわれている。すなわち、 $f^3 7d$ のレベルは $f^3$ のレベルが二つに分裂したものと解することができ、その間隔は $7d$ のスピンの軌道相互作用による分裂巾（計算では $3400\text{cm}^{-1}$ ）とほぼ等しくなっている。低い方のレベルでは $7d$ 電子は $d_{3/2}$ 、高い方では $d_{5/2}$ にある。実際、低い方のレベルの $J$ 値は $f^3$ の項の $J$ 値と $3/2$ とから導かれ（たとえば $I_{4.5}$ からは3, 4, 5, 6）、高い方のレベルの $J$ 値はイオン項の $J$ 値と $5/2$ とから導かれる。以後、簡単のため $d_{3/2}$ にあるレベルを $d^-$ 、 $d_{5/2}$ を $d^+$ と記すことにする。

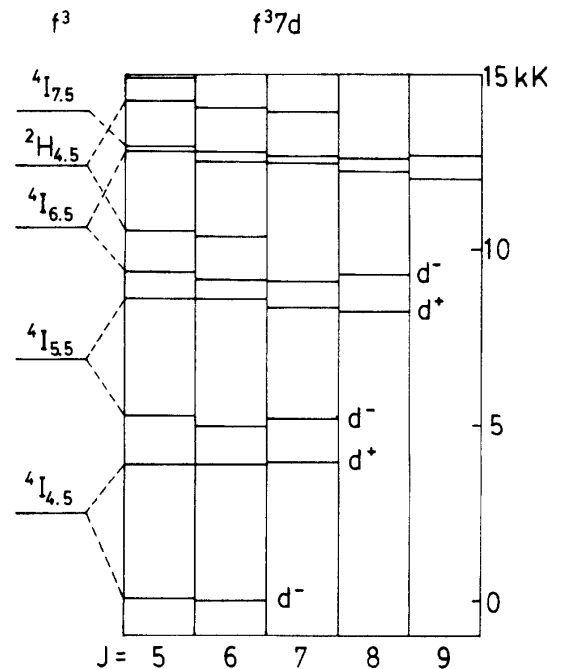


図1  $f^3 7d$ のエネルギーレベル構造

低いエネルギー範囲では $f^3 7d$ の各レベルはほぼ単一のイオン項から導かれるが、一般にはいくつかのイオン項が混在している。前報告でも行ったように、イオン状態を $f^3 d'$ と考える。ここに $d'$ とは、 $f^3$ とほとんど相互作用を持たない、遠く離れた $d$ 電子である。すると $f^3 7d$ の各状態はいくつかの $f^3 d'$ の状態の混合状態であらわすことができる。換言すれば、 $f^3 7d$ の一つの状態の波動関数は $f^3 d'$ の固有状態の波動関数をベースとして展開できる。そしてその係数の自乗が $f^3 7d$ に対する各 $f^3 d'$ 、すなわち各イオン状態の寄与の割合を示すことになる。展開係数は $f^3 7d$ と $f^3 d'$ との重なり積分として求めることができるが、前報告で述べたように、この自乗はそのまま $f^3 7d$ のイオン化確率を与える。すなわち、 $f^3 7d$ と $f^3 d'$ との重なり積分の自乗は、 $f^3 7d$ に対する $f^3$ の寄与率と $f^3$ へのイオン化確率とを同時に与えているのである。表1は $f^3 7d$ の $J = 6$ の各レベルに対する $f^3$ 状態の寄与率を示したものであるが、各レベルともかなり高いエネルギーまで特定のイオン項が大きな比重を占めていること、逆に各イオン項はほぼ二つの $f^3 7d$ レベル、すなわち $d^-$ と $d^+$ に分配されているのを見ることができる。

## 2. $f^3 7f$ の自動電離

$f^3 7f$ のエネルギーレベル構造も $f^3 7d$ とよく似ているが、ここでは図示を省略し、表1と同様のイオン項の寄与率の表から、 $f^3 7f$ もまた $f^3$ の各状態が二つの状態 $f^-$ と $f^+$ とに分裂したものと解し得ることを示したい。表2がそれで、 $f^3 7f$ の $J = 7$ のいくつかのレベルについての値を示す。表1と同じく各イオン項は二つの主要な $f^3 7f$ レベルに分配されており、そのエネルギー差はほぼ $6000\text{cm}^{-1}$ である。この値は $7f$ 電子のスピンの軌道相互作用による分裂巾（本計算では $6300\text{cm}^{-1}$ ）とほぼ等しい。

表 1  $f^37d$  レベル ( $J = 6$ ) へのイオン項の寄与率(%)

エネルギー ( $\text{cm}^{-1}$ )	$^4I_{4.5}$	$^4I_{5.5}$	$^4I_{6.5}$	$^2H_{4.5}$	$^4I_{7.5}$
0	100				
3855	89	11			
4976	11	89			
8603		96	2	1	
9135		3	95	2	
10362			2	97	
12492			95	2	2
12771			2		97
14043			2	95	

 表 2  $f^37f$  レベル ( $J = 7$ ) へのイオン項の寄与率(%)

エネルギー ( $\text{cm}^{-1}$ )	$^4I_{4.5}$	$^4I_{5.5}$	$^4I_{6.5}$	$^2H_{4.5}$	$^4I_{7.5}$
191	100				
4592	1	99			
6400	98	2			
7892			98		
9878		5	1	90	3
10504		93		5	
11245				3	94
14083			93	2	

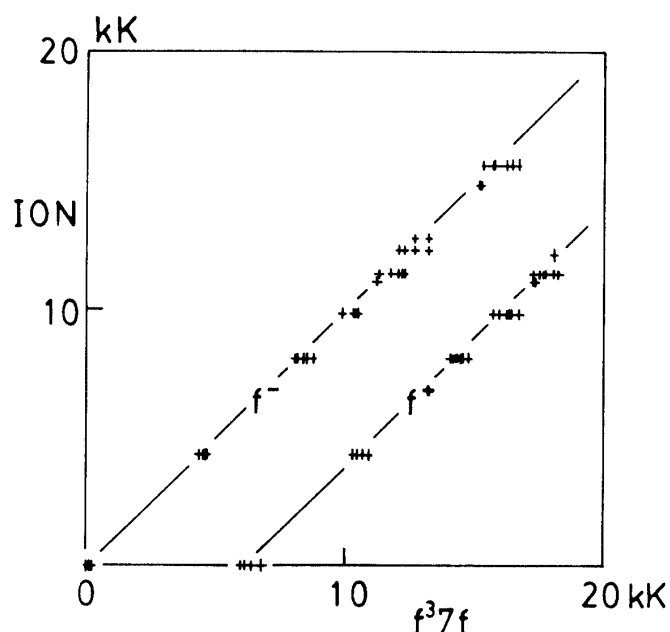

 図 2 自動電離確率が0.1以上の  $f^37f$  レベルのエネルギーとイオンのエネルギーとの関係

図 2 は、 $f^37f$  の  $J \geq 5$  の 70 個のレベルについて自動電離確率（イオン項の寄与率と同じ）が 0.1 を越えるものを拾い上げ、これらについて  $f^37f$  のエネルギーとイオン項のエネルギーとの関係を示したものである。エネルギーはともにそれぞれの基底状態から測った値が与えられている。プロットされた点は 2 群に分れる。一つは原点を通る対角線上に、もう一つはこれと平行で約  $6000\text{cm}^{-1}$  離れた直線上にほぼまとまっている。前者が  $f^-$  から成り、後者が  $f^+$  から成っていることは表 2 との比較から明らかであろう。 $f^-$  の場合、 $f^37f$  のエネルギーと、その状態から自動電離されてゆくイオンのエネルギーがほぼ等しい。たとえば  $f^37f$  のエネ

ギーを高く励起しても、その自動電離する先のイオン状態は同じだけ高いエネルギー状態にあるわけである。自動電離が起るためには  $f^37f$  のエネルギーがイオンのエネルギーを越えねばならないが、これは結局  $f^37f$  の基底状態がイオン化限に極めて近いエネルギーを持つことを要求する。しかし実際にこのようなことはあり得ない。 $f^-$  のレベルはイオン化できないのである。これが前報告で述べた「エネルギー的にイオン化が不可能」の場合に相当する。

一方、 $f^+$  の場合には  $f^37f$  のエネルギーはイオンのエネルギーよりも常に  $6000\text{cm}^{-1}$  ほど高い。したがって  $f^37f$  の基底状態がイオン化限よりも  $6000\text{cm}^{-1}$  低くても、 $f^37f$  のレベルは自動電離レベルを越えることができる。たとえば表 2 の  $6400\text{cm}^{-1}$  のレベル ( $f^+$ ) はイオン化限  $I_{4.5}$  を越え得るし、 $10504\text{cm}^{-1}$  のレベルはイオン化限より  $4400\text{cm}^{-1}$  高い  $I_{5.5}$  を越えてイオン化し得る。イオン化限は  $49958\text{cm}^{-1}$  と測定されている<sup>3)</sup>から、 $f^37f$  の基底状態がほぼ  $44000\text{cm}^{-1}$  より高ければ  $f^+$  のイオン化はエネルギー的に可能となる。したがって問題は  $f^37f$  の基底状態がどこにあるかという点に帰着する。現在それを推定するには至っていないが、 $f^37d$  の基底状態が  $27921\text{cm}^{-1}$  という低いエネルギーにあることを考えると、 $f^37f$  の基底状態が  $44000\text{cm}^{-1}$  以上にあることは期待しにくい。 $f^37f$  の自動電離に高い確率は望めないように思える。

### 3. $f^37d$ から $f^37f$ への遷移

表 3 は、 $f^37d$  の  $J = 6$  のレベルから  $f^37f$  の  $J = 7$  のレベルへの遷移確率を計算した結果を示したものである。 $f^37d$ ,  $f^37f$  とともに、低エネルギーの状態は一つのイオン項と  $7d$ ,  $7f$  電子のスピン状態とによって記述し得るので、各レベルをたとえば  $I_{4.5}$  のように記した。これは  $I_{4.5}$  の分裂によるスピンドウンの状態、 $d^-$  または  $f^-$ 、という意味である。表 3 は  $f^37d$  と  $f^37f$  とが同一のイオン項、同一のスピン状態を持つ場合に特に大きい遷移確率が与えられることを示している。前節で  $f^37f$  の自動電離は  $f^+$  に限られることを述べたが、 $f^+$  のレベルに達するためには  $d^+$  のレベルを励起しなければ高い遷移確率が得られないことがここで示される。基底状態あるいはそれに近い状態は  $d^-$  に属するから、それらの状態を励起してもイオン化に至ることはできない。

表 3  $f^37d(J=6)$  から  $f^37f(J=7)$  への遷移確率

$f^37d(J=6)$		$^4I_{4.5}^-$	$^4I_{4.5}^+$	$^4I_{5.5}^-$	$^4I_{5.5}^+$	$^4I_{6.5}^-$	$^2H_{4.5}$	$^4I_{6.5}^+$
$f^37f(J=7)$		0	3855	4976	8603	9135	10362	12492
$^4I_{4.5}^-$	191	<u>2.020</u>	0.014					
$^4I_{5.5}^-$	4592		0.272	<u>1.109</u>	0.040		0.001	
$^4I_{4.5}^+$	6400	0.001	<u>1.431</u>	0.292			0.002	
$^4I_{6.5}^-$	7892				0.052	<u>0.747</u>		0.041
$^2H_{4.5}$	9878		0.003	0.005	0.123	0.003	<u>1.732</u>	0.002
$^4I_{5.5}^+$	10504				<u>1.118</u>	0.066	0.165	0.004
$^4I_{6.5}^+$	14083				0.007	0.005		<u>0.846</u>

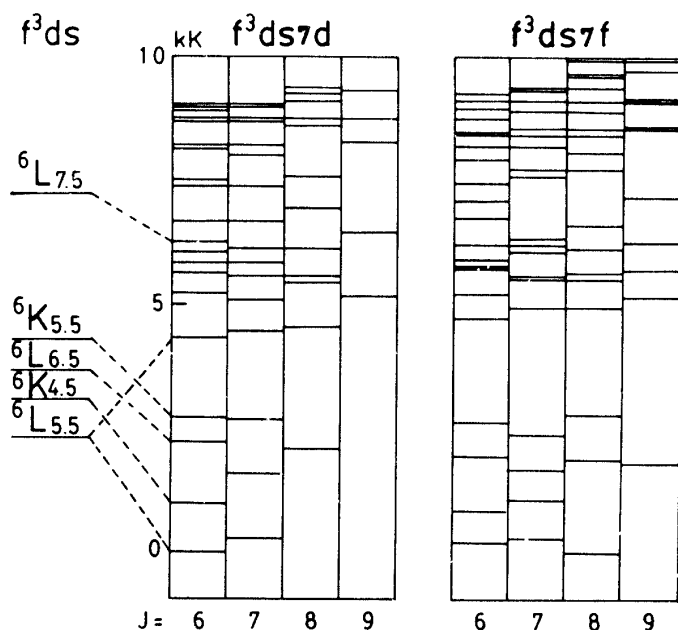
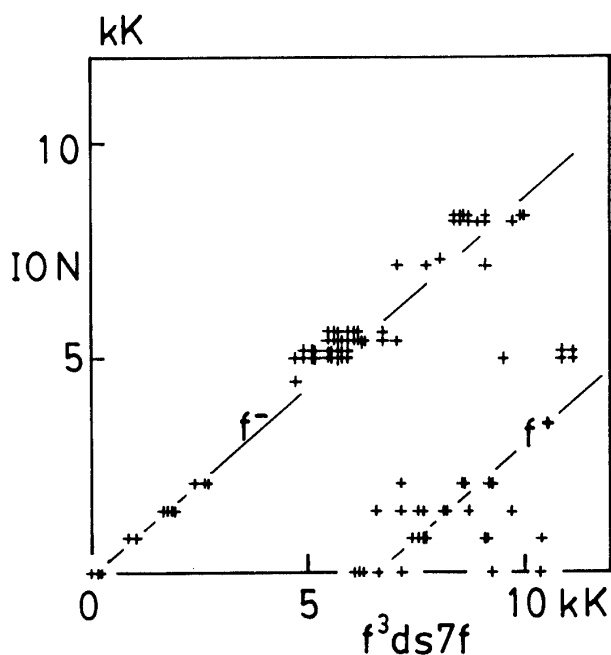

 図 3  $f^3ds7d$  と  $f^3ds7f$  のエネルギーレベル構造

 表 4  $f^3ds7f$  の低エネルギーレベルへのイオン項の寄与率(%)

	J = 6	7	8	9
$K_{5.5}$	83	90	88	
$L_{6.5}$	83	88	88	96
$K_{4.5}$	90	91		
$L_{5.5}$	89	89	96	


 図 4 自動電離確率が0.2以上の  $f^3ds7f$  レベルのエネルギーとイオンのエネルギーとの関係

#### 4. $f^3ds7d \rightarrow f^3ds7f \rightarrow f^3ds$

図 3 に、計算によって得られた  $f^3ds7d$  と  $f^3ds7f$  のエネルギーレベル構造 ( $J \geq 6$ ) を示す。

$f^3ds7d(7f)$  とイオン  $f^3ds$  との関係は  $f^37d(7f)$  に比べるとそれほど簡単ではないが、 $5000\text{cm}^{-1}$ 以下の低エネルギー範囲では、各レベルがイオン状態から導かれているのを見ることができる。表 4 は、 $f^3ds7f$  の低位にある 12 のレベルについて、主要なイオン項が寄与する割合を示したものである。表は図 3 に対応する形で書かれている。たとえば基底状態  $J = 8$  は  $L_{5.5}$  から導かれ、その寄与率は 96% である。表に見る通り、各レベルに対する主要イオン項の寄与率は大きく、ほとんどがほぼ 90% に達し、あるいはそれ以上となっている。しかし高エネルギー範囲では状態の混合が著しい。その理由には、イオン項が  ${}^6L_{7.5}$  以上の所では密集していること、 $f^3ds$  の s 電子が 7s 電子であって、同じ主量子数 7 を持つ 7d や 7f 電子との相互作用が大きいことが考えられる。

図 4 は  $f^3ds7f$  の  $J \geq 6$  の各レベルについて、イオンの寄与率が 0.2 を越えるもののエネルギー関係を図 2 と同様の形で示したものである。横軸は  $f^3ds7f$  の基底状態からのエネルギーを、縦軸はイオン  $f^3ds$  の基底状態 ( $289.04\text{cm}^{-1}$ ,  ${}^6L_{5.5}$ ) からのエネルギーをあらわす。関係を示す点は

表 5  $f^3ds7d \rightarrow f^3ds7f \rightarrow f^3ds$  の遷移確率と自動電離確率

f <sup>3</sup> ds7d		f <sup>3</sup> ds7f		遷移確率	自動電離確率	(1)×(2)	基底エネルギー
エネルギー	J	エネルギー	J	(1)	(2)		(cm <sup>-1</sup> )
<sup>6</sup> L <sub>5.5</sub>							
6671	6	6060	7	0.635	0.166	0.105	44190
4315	6	6162	6	0.399	0.510	0.203	44090
6035	6	6166	7	1.480	0.143	0.212	44080
4315	6	6320	7	0.393	0.294	0.116	43930
4410	7	6558	8	1.097	0.468	0.513	43690
4468	8	7159	9	1.201	0.193	0.232	43090
7583	8	9190	9	0.853	0.269	0.229	41060
7583	8	10368	9	0.713	0.211	0.150	39880
<sup>6</sup> L <sub>6.5</sub>							
4410	7	6558	8	1.097	0.238	0.261	45150
4468	8	7159	9	1.201	0.522	0.627	44550
7332	7	7695	8	0.712	0.363	0.258	44010
7334	6	8158	6	0.389	0.534	0.208	43550
7334	6	8172	7	0.635	0.401	0.255	43540

2群に分かれ、図2に見られたように一つは $f^-$ に属し、他は $f^+$ に属する。表4に示したレベルはすべて $f^-$ に属し、図4の原点付近に見えている。前述の議論から、 $f^-$ に属する点はエネルギー的にイオン化が不可能である。 $f^+$ は $f^-$ よりも $7000cm^{-1}$ 前後右に位置しており、かなりのエネルギー巾を持って散在している。たとえば $f^3ds$ イオンの基底状態(図4では横軸の位置)に自動電離する $f^3ds7f$ のレベルのエネルギーは $6000cm^{-1}$ から $10000cm^{-1}$ までの範囲に広がっている。 $f^3ds7f$ のエネルギーが $f^3ds$ のものより $10000cm^{-1}$ 高いことは、 $f^3ds7f$ の基底状態が $40000cm^{-1}$ 付近にあれば自動電離が起ることを示している。

表5は、高い自動電離の確率( $>0.14$ )を持つ $f^+$ のレベルを選び、この状態に最も大きい遷移確率で遷移する $f^3ds7d$ のレベルを組合せた結果を示したものである。表の上半は $f^3ds$ イオンの基底状態への、下半は第2励起状態 ${}^6L_{6.5}$ へのイオン化を示している。なお、 $J=9$ から $J=10$ への自動電離は、ウランの場合3段階イオン化過程で起り得ないので表から省いた。確率は、第1列に $f^3ds7d$ から $f^3ds7f$ への遷移確率を、第2列に $f^3ds7f$ の自動電離確率を、第3列に両者の積を示した。最右列の数字は、エネルギー的にイオン化が可能であるために要求される $f^3ds7f$ の基底状態の最低エネルギーである。表の上半の最下行の場合、 $f^3ds7f$ の基底状態が $40000cm^{-1}$ 以上の位置にあればイオン化が $0.15$ というかなり大きい確率で可能となる。ただしこの励起レベルに達するには、出発する $f^3ds7d$ のレベルはその基底状態より $7600cm^{-1}$ も高くなければならない。第2励起レベル ${}^6L_{6.5}$ にイオン化する場合(表の下半)についても ${}^6L_{5.5}$ へのイオン化の場合と同様の結果が得られている。すなわち、 $f^3ds7d$ から $f^3ds7f$ への遷移確率を含めた全体のイオン化確率の値も、イオン化が可能なための $f^3ds7f$ の基底エネルギーも特に異なる所は見られない。

前報告に述べたように、 $f^3ds7d$ 及び $f^3ds7f$ のレベルは現在までに一つも同定されていない。し

かし  $f^3s^27d$  の基底状態が  $27921\text{cm}^{-1}$  にあるという観測結果があるので、ここではこれをもとにして推定を試みたい。 $f^3ds7d$  と  $f^3s^27d$  との関係に類似の電子配置を探すと、 $f^3ds7p$  と  $f^3s^27p$  があり、そのエネルギー差は  $1180\text{cm}^{-1}$  である。一方、 $f^4ds$  と  $f^4s^2$  との差は  $7819\text{cm}^{-1}$  であって、そのいずれを採用するかは難しい問題であるが、エネルギー差のこの違いは次のように考えられる。 $s^2$  を  $ds$  に励起するには  $5000\text{cm}^{-1}$  以上のエネルギーが必要かも知れないが、 $f^3ds7p$  では  $7s-7p$  の強い相互作用により基底状態が大きく引下げられ、結果として  $f^3ds7p$  と  $f^3s^27p$  とでは基底状態に大きなエネルギー差があらわれない。このように考えれば  $f^3ds7d$  と  $f^3s^27d$  との差も  $7p$  の場合に近く、 $f^3ds7d$  の基底状態は  $29000\text{cm}^{-1}$  付近にある可能性が高い。もしそうであれば、 $f^3ds7f$  の基底状態が  $40000\text{cm}^{-1}$  を越えるかどうかは微妙な問題といわざるを得ない。

## 5. 結 論

- (1)  $f^37d$ ,  $f^37f$  ではイオン芯  $f^3$  と  $7d$  あるいは  $7f$  電子がゆるく結合しており、そのエネルギー状態は、イオンの状態が付加電子のスピン軌道相互作用により  $d^-(f^-)$  と  $d^+(f^+)$  の二つに分裂したものと考えることができる。 $f^3ds7d$ ,  $f^3ds7f$  も同様に取扱うことができるが、 $5000\text{cm}^{-1}$  以上の高エネルギー範囲ではイオン状態の混合が著しい。
- (2)  $f^-$  の状態はイオン化がエネルギー的に不可能である。
- (3)  $f^37d \rightarrow f^37f$ ,  $f^3ds7d \rightarrow f^3ds7f$  の遷移確率は、遷移前後のレベルが同一のイオン状態から導かれたものであり、またスピン状態が同じである場合に限り大きい遷移確率を持つ。
- (4)  $f^37d$  から  $f^37f$  を経てイオン化する過程には大きなイオン化確率を期待できない。 $f^3ds7d$  から  $f^3ds7f$  を経るイオン化過程は  $f^3ds7f$  の基底状態が  $40000\text{cm}^{-1}$  以上にあれば高いイオン化確率が期待できる。

本研究の一部は、日本原子力研究所からの受託研究「アクチノイド系原子の電子遷移に関する研究(III)」によるものである。

## 参 考 文 献

- 1) 井本正介, 福井工大研究紀要23(1993)273
- 2) H.M. Crosswhite, in K.Buschbeck (eds), Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, 8th edn. Uranium, Supplement Volume A5, Springer-Verlag, Berlin, 1982, pp.1-68.
- 3) A.Coste, R.Avril, P.Balancard, J.Chatelet, D.Lambert, J.Legre, S.Liberman and J.Pinard, J. Opt. Soc. Am. 72 (1982) 103.

(平成5年10月27日受理)