

最終講義

希土類元素の化学・地球化学とランタニド四組効果:

「ヨルゲンセン-川邊の式」が意味するもの

川邊 岩夫

名古屋大・大学院・環境学研究科
理学部・地球惑星・地球化学講座

2015年3月13日(金) 14:00~, 於 理学部E館1階101講義室

● 地球化学観測からの地震予知 (GCによるHe/Ar 比で地震予知, Sugisaki, 1978)

日本書紀: 南海道地震による道後, 白浜温泉の湧出停止

川辺岩夫(1991) 地震, **44**, 394

(愛媛大学理学部)

Itoh, T. et al.(1999) Geophys. Res. Lett., **26**, 139*

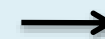
(名古屋大学理学部)

森 康則 他(2000) 地震, **53**, 165*

川邊岩夫(2008)科学, **78**, no. 12, 1356*

Miyakawa, K. et al. (2010) Pure Appl. Geophys., **167**, 1561

Miyakawa, K. and Kawabe, I. (2014) Applied Geochem. **40**, 61



圧力溶解現象
pressure solution

*)長島温泉1500m掘削井(定常揚水温泉)での地下水ガス観測
養老活断層系のM=5.4(1998/4)水素ガス前兆異常
微小地震(M=1~3, <20km)の地震水素ガス異常

● 希土類元素の地球化学

コンドライト隕石のAl,Caに富む包有物, INAAによるREE分析

(Univ. of Chicago, Postdoc)

Ekambran, et al. (1983) Geochim. Cosmochim. Acta, **48**, 2089

Kawabe, I. et al. (1986) J. Radiochem. Nucl. Chem., **102**, 227

1987 ICP-AES 設置

(愛媛大学理学部)

Kawabe, I. (1992) Geochem. J., **26**, 309 (ランタニド四組効果, Jørgensen theory)

1993

(名古屋大学理学部)

最終講義の内容

Open Files (NAGOYA Repository)の電子媒体

基礎事項シリーズ講義録(川邊岩夫)

- (1) 物質科学を学ぶための解析力学の基礎事項 193 pp.
URL: <http://hdl.handle.net/2237/16106>
- (2) 物質科学を学ぶための統計力学の基礎事項 649 pp.
URL: <http://hdl.handle.net/2237/16107>
- (3) 物質科学を学ぶための電磁気学の基礎事項 731 pp.
URL: <http://hdl.handle.net/2237/16108>
- (4) 量子力学の基礎事項 412 pp.
URL: <http://hdl.handle.net/2237/16109>
- (5) 測定値誤差とデータ解析の基礎事項
～最小二乗法とランタニド四組効果～ 141 pp.
URL: <http://hdl.handle.net/2237/18614>
- (6) 太陽系の希土類元素存在度: 核種の安定性と起源 75 pp.
URL: <http://hdl.handle.net/2237/20652>

紙媒体出版物

希土類の化学～量子論・熱力学・地球科学～

名古屋大学出版会, 2015(印刷中)(予定～650 pp.)

Jørgensen-Kawabe式 (Kawabe, 1992 and 1999): Ln(III)配位子交換反応の熱力学量

$$\Delta Y_{obs} = \frac{q(aq + b)(q + 25) + c + (9/13)n(S)C_1(q + 25) + m(L)C_3(q + 25)}{+ p(S, L, J)C_{LS}(q + 25)^4}$$

ただし. C_{LS} を含む最後の項は, $C_{LS}=0$ として, ΔH , ΔS , ΔG , $\log(\text{REE})_{\text{nor}}$ のデータに用いる.

Ln^{3+} : $[\text{Xe}](4f)^q$, $2S+1L_J$ (ground level)

内容 (希土類元素の地球化学)

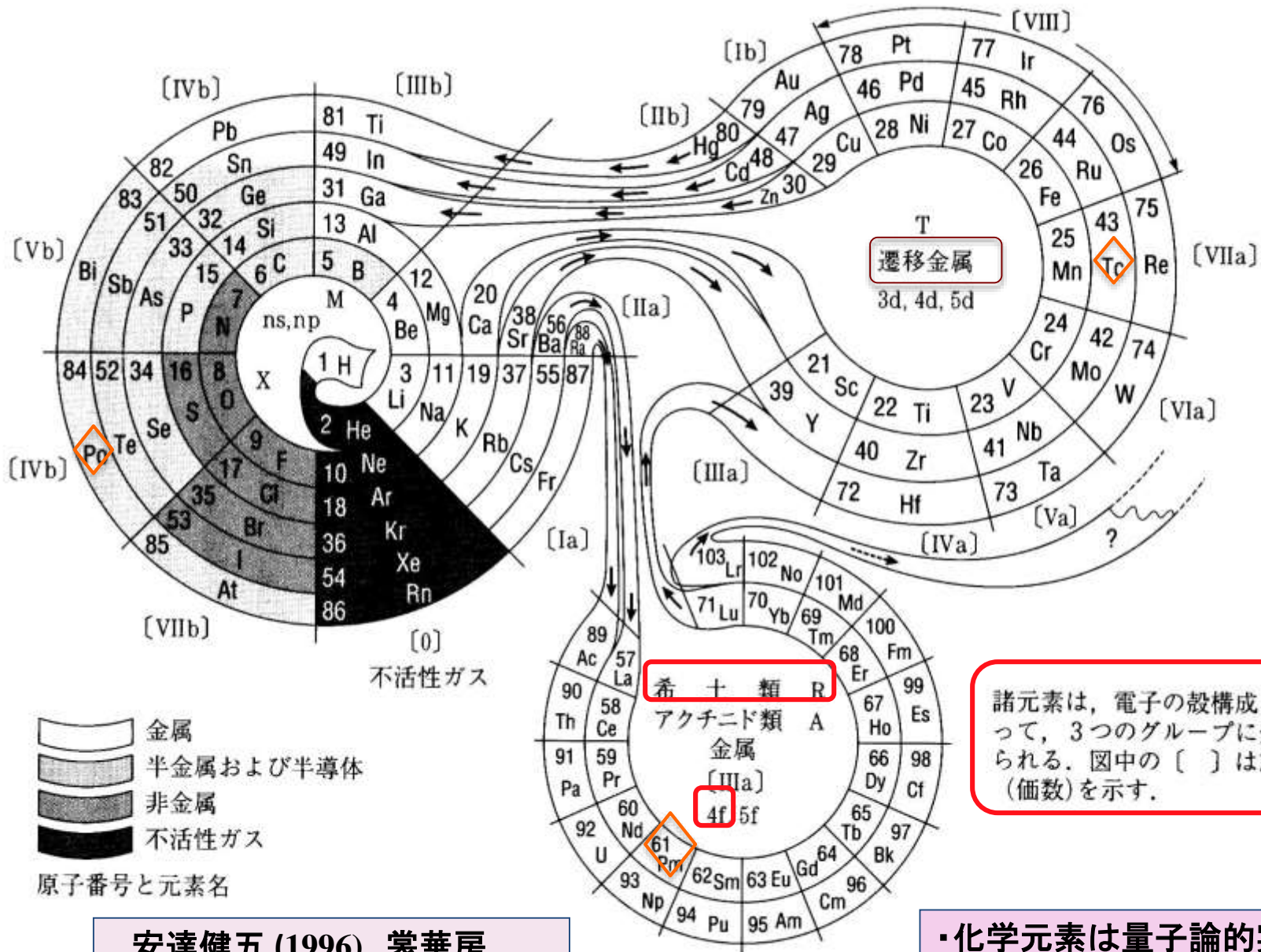
1. 「周期表」, イオン半径論と希土類元素
2. 幾つかの**天然物のREEパターン**は**Jørgensen-Kawabe式**で**直接表現**できる.
(Kawabe et al., 2008 and 2012; Jiao et al., 2013 and 2014)
3. Ln(III)配位子交換反応の熱力学量(実験系も天然物系)が**ランタニド四組効果**を示し, 原子分光光学のSlater-Condon-Racah 理論に対応.
(Kawabe, 1992, 1999; Kawabe and Masuda, 2001)
4. Ln(III)配位子交換反応の ΔH_r と ΔS_r は**相似な四組効果**を示す. 故に,
 $\Delta G_r (= \Delta H_r - T\Delta S_r)$ 系列変化の**四組効果**は**温度上昇と共に相殺される**傾向を持つ.
(川邊, 2005, 2012, 2014; Kawabe 2013a, b, c).

族(欧州)	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIII A			IB	IIB	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII B
族(米国)	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII B			IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
族(IUPAC)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
周期 1	H																	He
周期 2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
周期 3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
周期 4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
周期 5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
周期 6	Cs	Ba	Ln*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
周期 7	Fr	Ra	An*	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg							

<i>Lanthanides</i>	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
<i>Actinides</i>	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

図 0-1. 現行の長周期型周期表. シェリー (2009) 日本語版に基づく. 族の名称は, 欧州方式, 米国方式, IUPAC の 1988 年勧告方式, の三つで異なる. 欧州方式と米国方式では, A と B が入れ替わる個所があり注意が必要. Ln* と An* は, それぞれ, 欄外に示す Lanthanide 系列の元素と Actinide 系列の元素を意味する. この長周期型周期表では, 1) 鎖線の典型元素を分割する形で太い実線の遷移元素が配置し, 第 1, 2, 3 周期で 37 個もの空白枠がある. 2) Lanthanide 系列と Actinide 系列のそれぞれ 15 元素は, 一つの枠に詰め込まれ, 個別の表示は欄外に置かれる. これらは長周期型周期表の欠点と筆者は考える.

「長周期型」周期表で良いのだろうか？
三つの欠点(空白, 割り込み, 欄外)



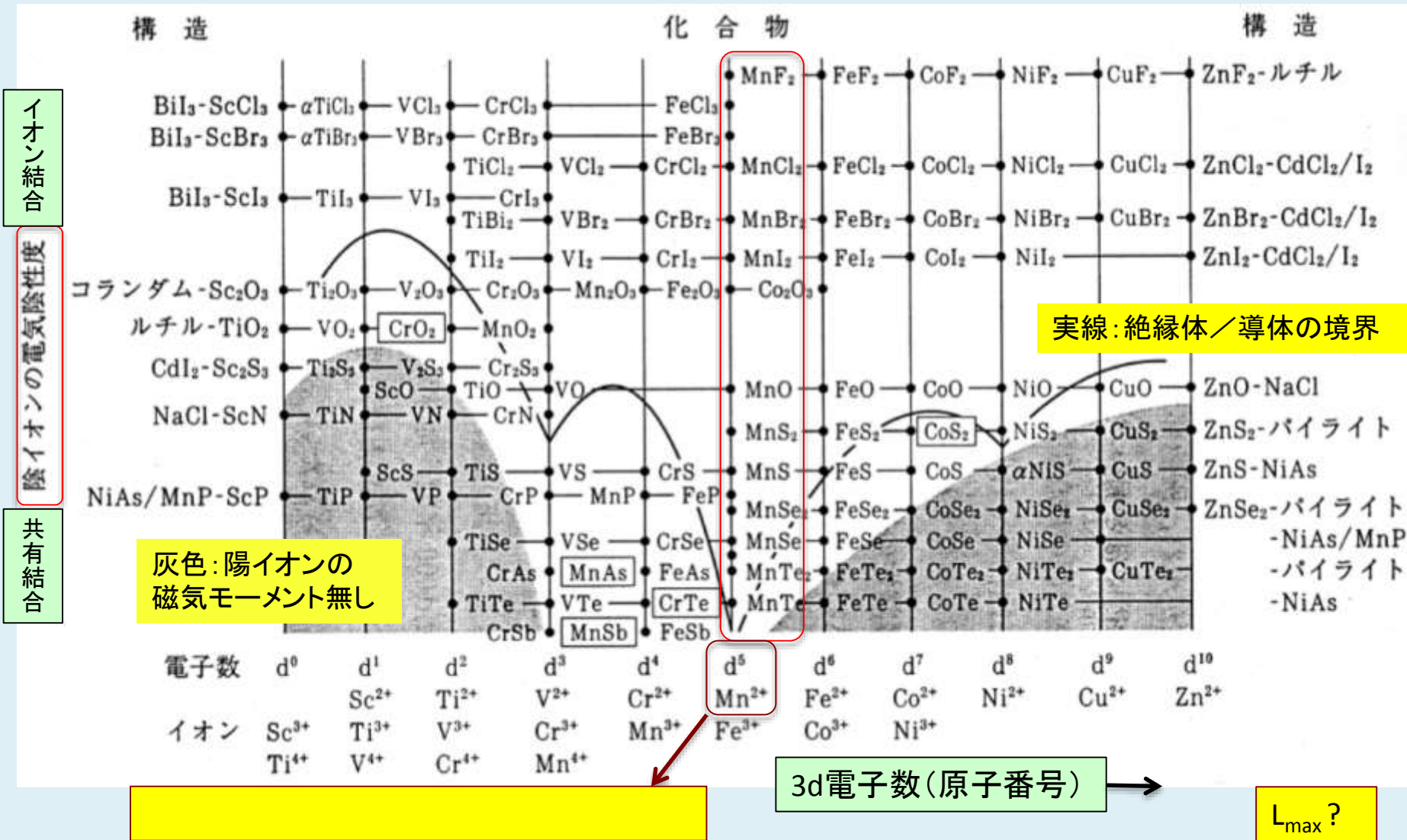
諸元素は、電子の殻構成によって、3つのグループに分けられる。図中の [] は族名(価数)を示す。

安達健五 (1996) 裳華房
化合物磁性 - 局在スピン系

渦巻型元素の周期表 [2]

・化学元素は量子論的実在物
・地球化学の原点でもあるべき

(3d)^q系列八面体配位化合物の磁性と電気伝導性



灰色: 陽イオンの磁気モーメント無し

実線: 絶縁体/導体の境界

イオン結合

共有結合

Yellow box at the bottom left.

3d電子数(原子番号)

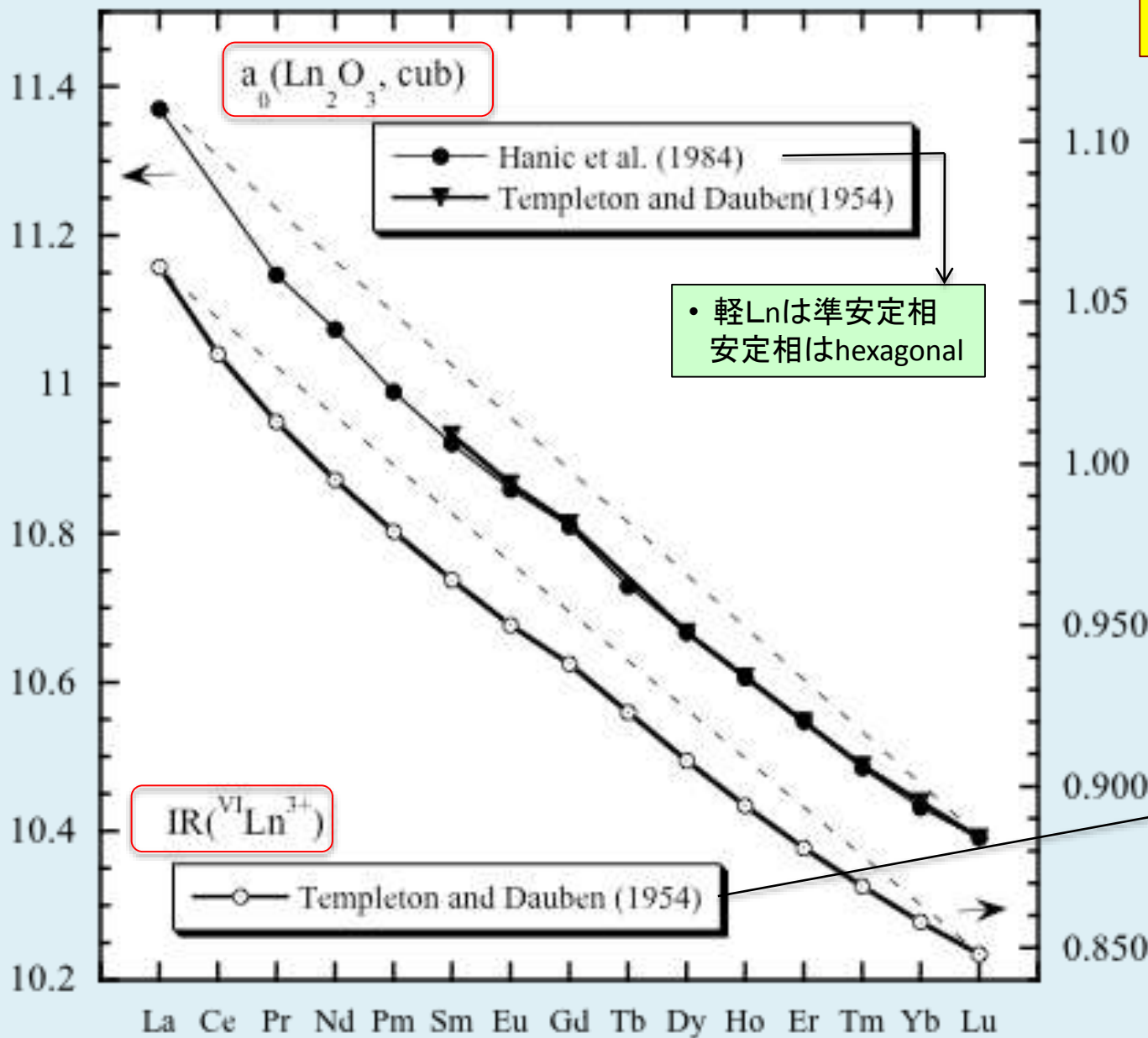
L_{max}?

図4-10. (3d)^q系列八面体配位化合物の磁性と電気伝導性の問題の所在を明らかにする為にWilson (1972) が用いた図に, 安達 (1996) が加筆した結果.

(Angstrom)

(Angstrom)

(4f) 系列化合物



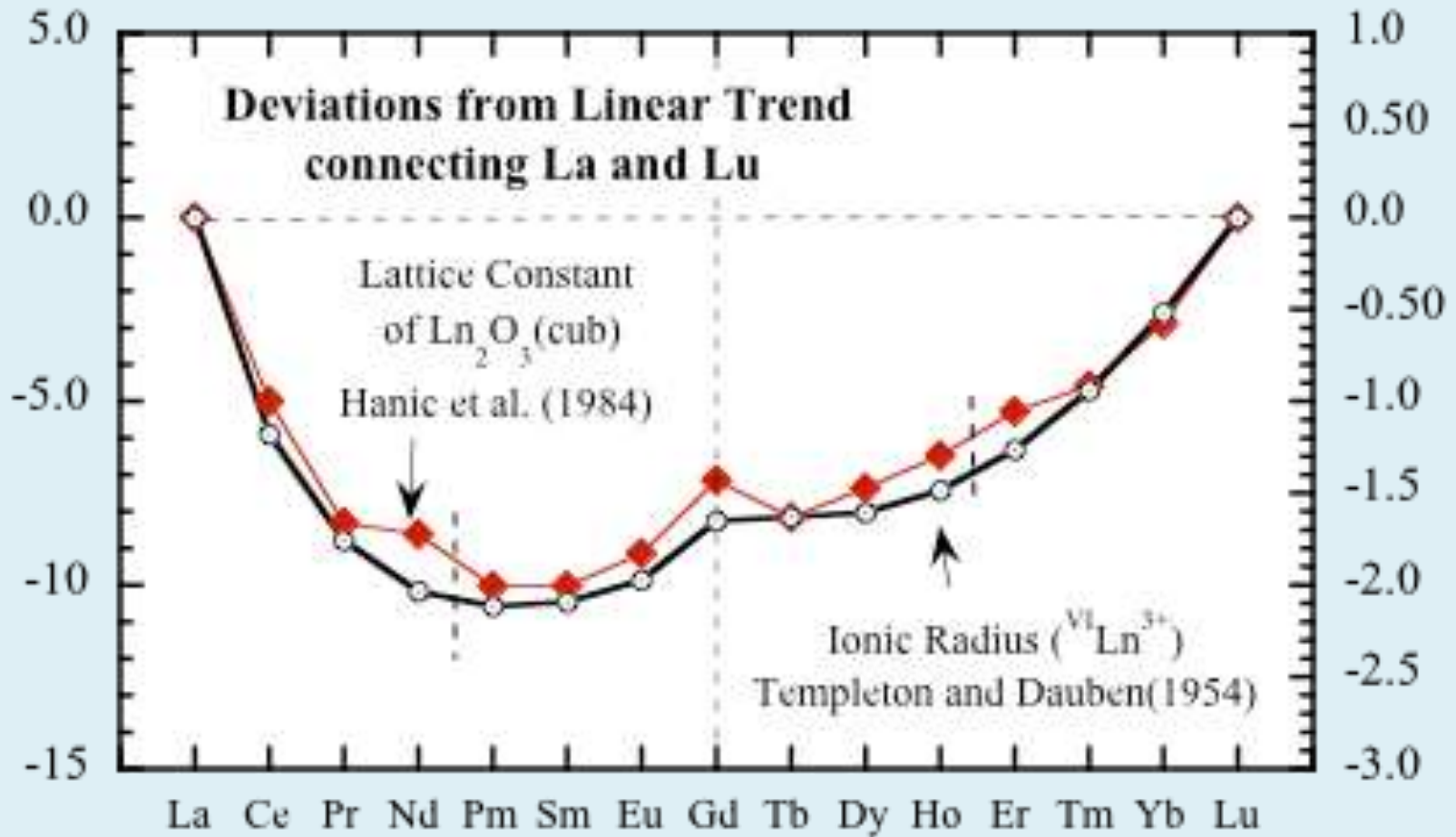
ランタニド収縮
 • $\text{Ln}_2\text{O}_3(\text{cub.})$ の格子定数
 ↓
 原子間距離
 ↓
 “イオン半径” (六配位)

• Tetragonal LnOCl 系列の格子定数で軽Lnのイオン半径を補う
 • 酸素 = 1.380 Å

原子番号順 ($Z=57\sim 71$) 又は 4f電子数順 ($(4f)^q$: $q=0\sim 14$)

(Angstrom/100)

(Angstrom/100)



- $\text{Ln}_2\text{O}_3(\text{cub})$ の格子定数に四組(テトラド)効果
- “イオン半径”でも八組(オクタド)効果は明瞭で“イオン半径”では四組効果を説明出来ない
- フッ化物からのイオン半径に四組効果はない

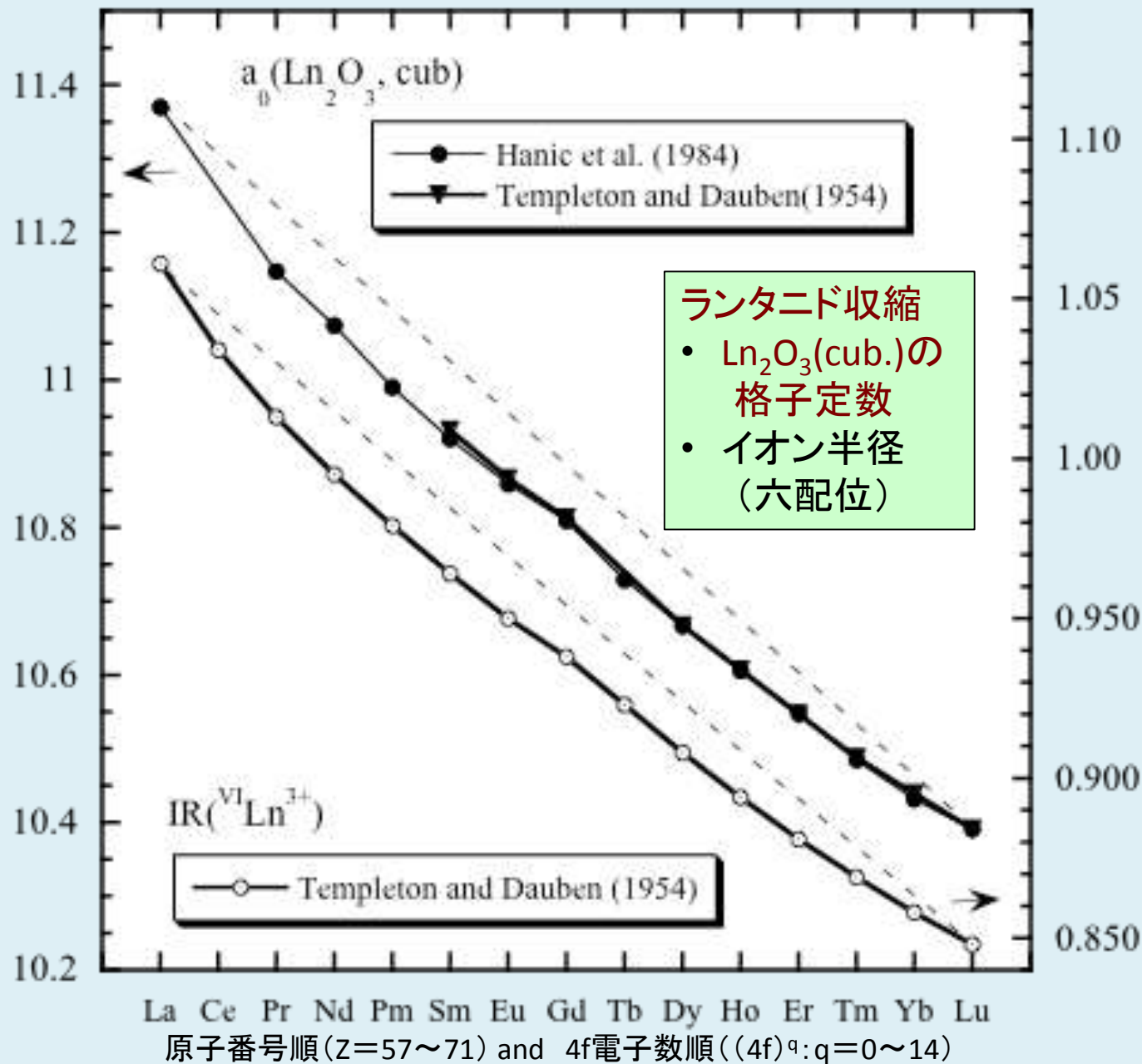
Half-filled (S_{\max}): $(4f)^7 = \text{Gd}^{3+}$
(L_{\max})

Half-filled (S_{\max}): $(3d)^5 = \text{Mn}^{2+}$



(Angstrom)

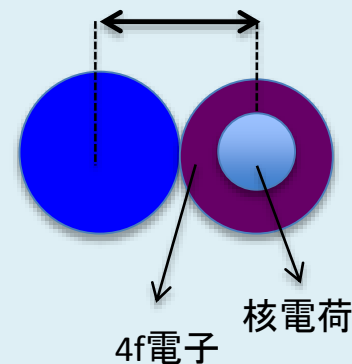
(Angstrom)



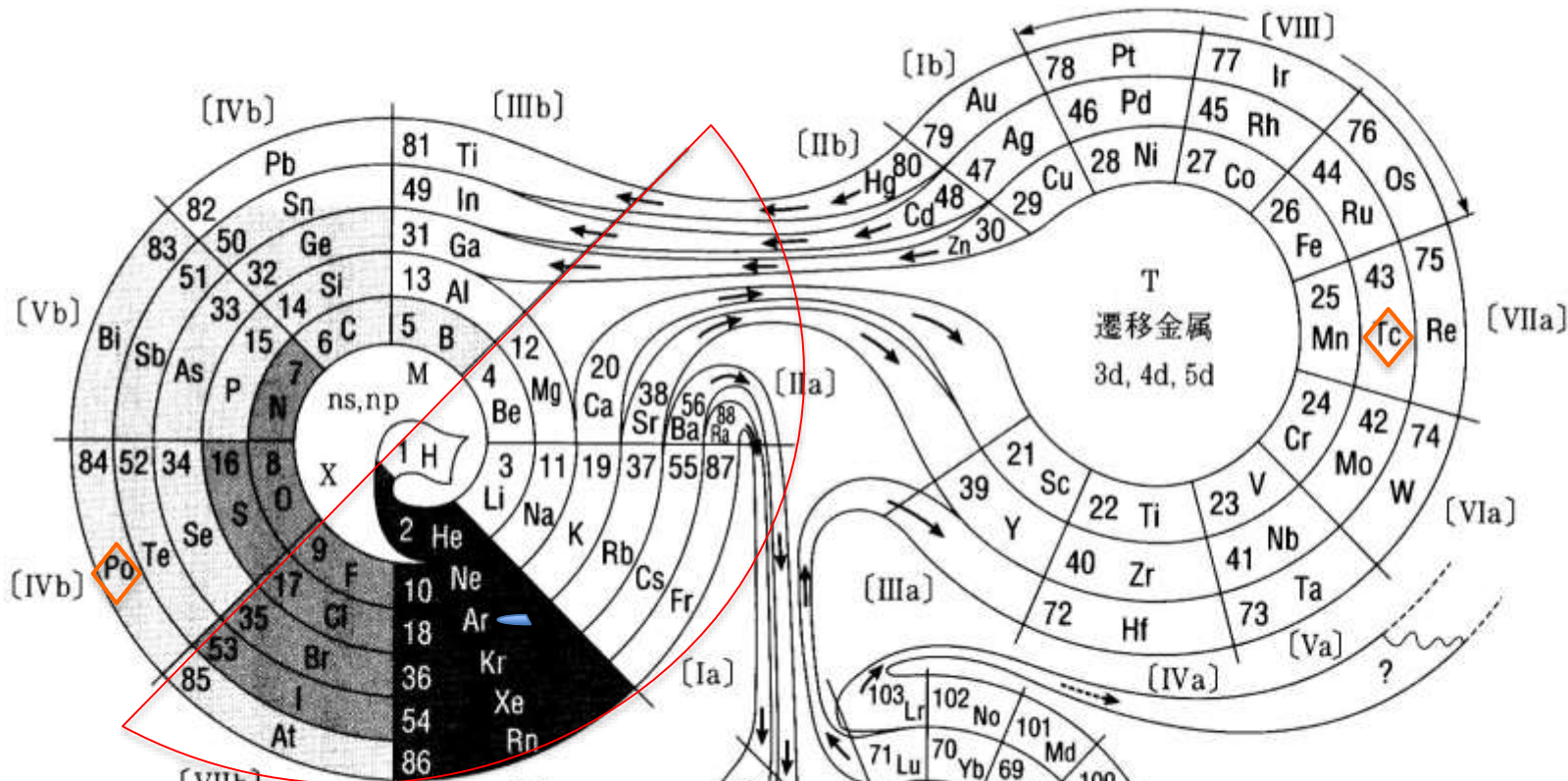
Cotton-Wilkinson の説明

- 系列順に核電荷も 4f 電子数も増大
- しかし, 4f電子の不完全な核電荷の遮蔽により, 電子雲が収縮

原子間距離(obs)
= 陽イオン半径 + 陰イオン半径(fixed)



・ イオン球の内部構造を問題にすることは, 古典論の枠を逸脱し, イオン半径論とは両立しない. 内部構造を許容する考え方(原子論)が必要.



閉殻電子構造(近似)
イオン半径論の原型

-  金属
 -  半金属および半導体
 -  非金属
 -  不活性ガス
- 原子番号と元素名



希土類 R

アクチノイド類 A

金属

[IIIa]

4f 5f

渦巻型元素の周期表^[2]

渦巻型の周期表

- ・化学元素は量子論的実在物
 - ・地球化学の原点でもあるべき
- 希土類元素化合物では
量子論(原子分光学)は
熱力学とも矛盾しない

安達健五 (1996) 裳華房
化合物磁性 - 局在スピン系

Jørgensen-Kawabe式 (Kawabe, 1992 and 1999): Ln(III)配位子交換反応の熱力学量

$$\Delta Y_{obs} = \frac{q(aq + b)(q + 25) + c + (9/13)n(S)C_1(q + 25) + m(L)C_3(q + 25)}{+ p(S, L, J)C_{LS}(q + 25)^4}$$

ただし. C_{LS} を含む最後の項は, $C_{LS}=0$ として, ΔH , ΔS , ΔG , $\log(\text{REE})_{\text{nor}}$ のデータに用いる.

内容 (希土類元素の地球化学)

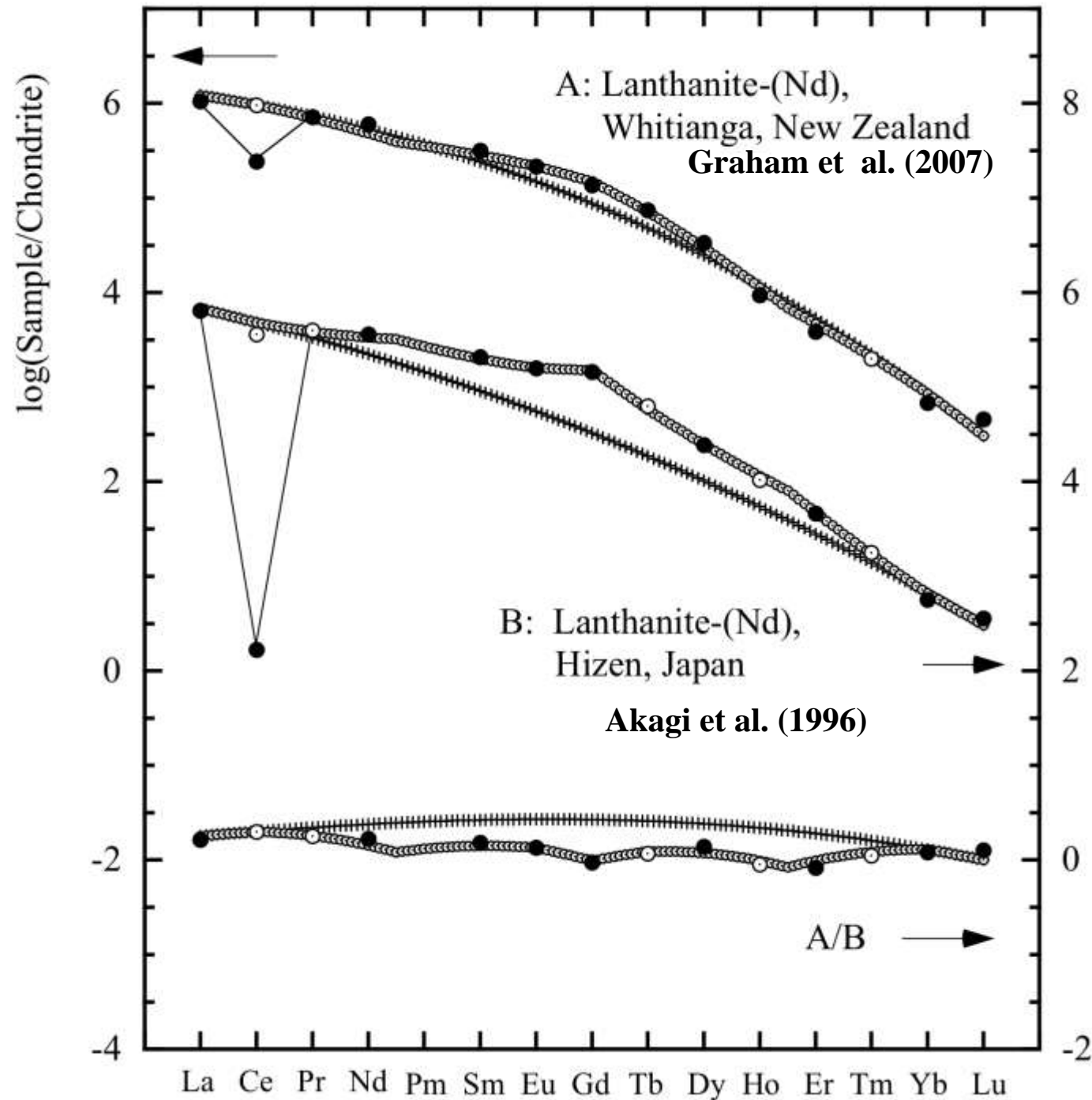
Ln^{3+} : $[\text{Xe}](4f)^q, 2^{S+1}L_J$ (ground level)

1. 「周期表」, イオン半径論と希土類元素

2. 幾つかの**天然物のREE存在度パターン**はJørgensen-Kawabe式で**直接表現**できる.
(Kawabe et al., 2008 and 2012; Jiao et al., 2013 and 2014)

3. Ln(III)配位子交換反応の熱力学量(実験系も天然物系)が**ランタニド四組効果**を示し, 原子分光光学のSlater-Condon-Racah 理論に対応.
(Kawabe, 1992, 1999; Kawabe and Masuda, 2001)

4. Ln(III)配位子交換反応の ΔH_r と ΔS_r は**相似な四組効果**を示す. 故に,
 $\Delta G_r (= \Delta H_r - T\Delta S_r)$ 系列変化の**四組効果は温度上昇と共に相殺される**傾向を持つ.
(川邊, 2005, 2012, 2014; Kawabe 2013a, b, c).



REE存在度パターン
(Masuda-Coryell plot)

Jørgensen-Kawabe式
で表現できる！

log(C/C₀) なぜ？

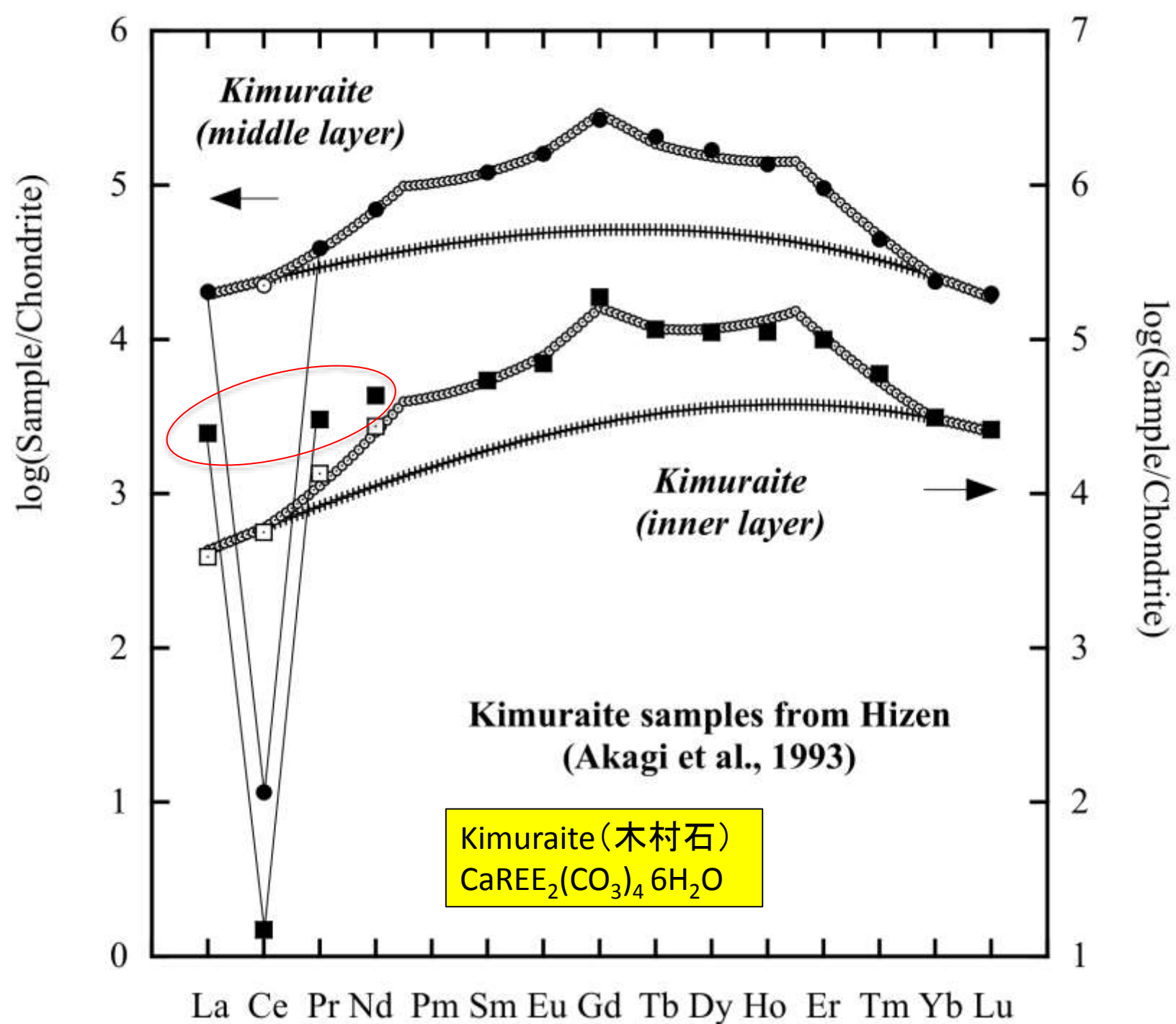
- ・同質同形鉱物
- ・化学ポテンシャル
- ・岩石試料でも
- ・非共存物質対

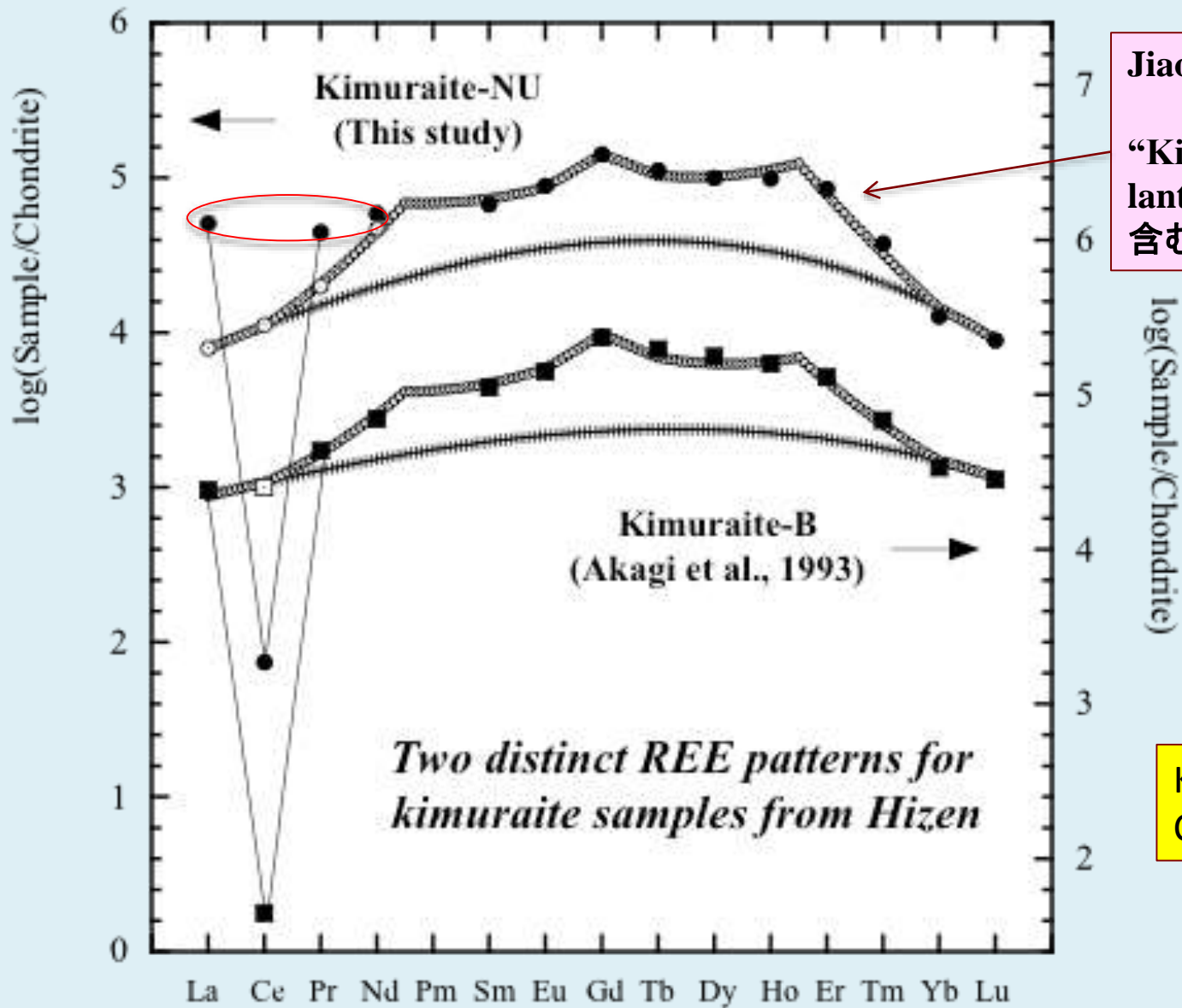
Lanthanite
Ln₂(CO₃)₃·8H₂O

ランタン石:自然界
に産する鉱物

自然史を遡れば
始源的な隕石の
REEとも繋がる。

log(Sample/Chondrite) or log(Sample/Sample)



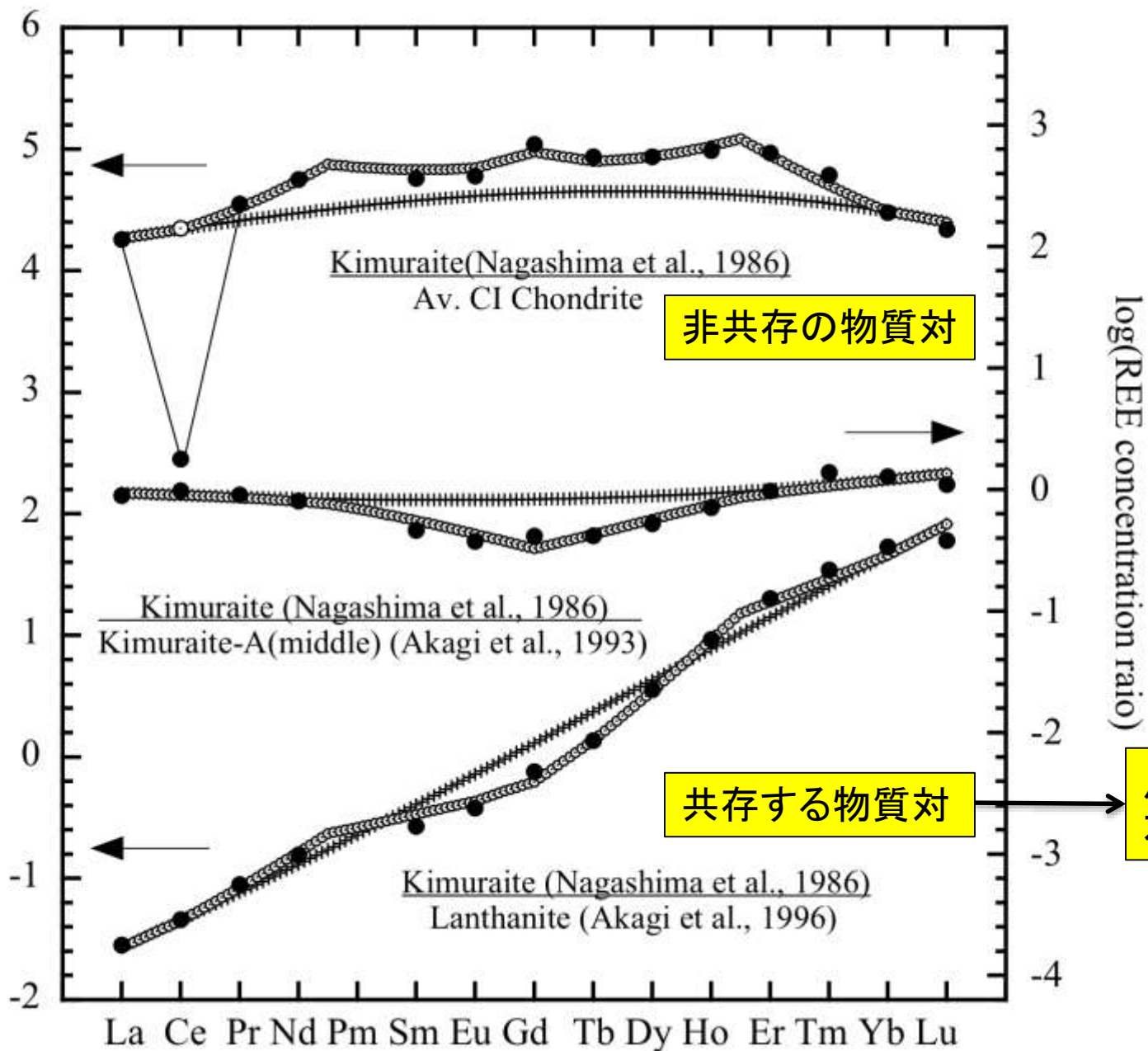


Jiao, W.-F. et al.(2011)

“Kimuraite” sample は lanthanite-impurity を含む.

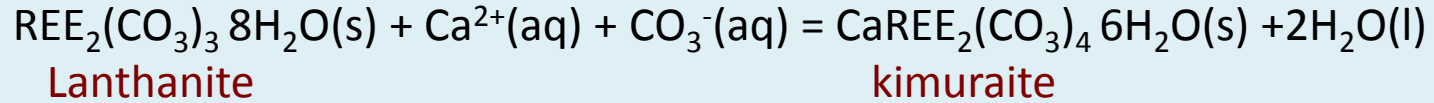
Kimuraite (木村石)
 $\text{CaREE}_2(\text{CO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Jørgensen-Kawabe equation immediately fits the REE data for **kimuraite** by Nagashima et al. (1986).



共存する物質対

反応の右辺と左辺の平衡共存鉱物対



$$RT \ln K = -\Delta G_r^\circ$$

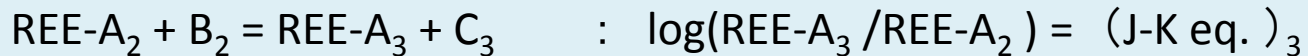
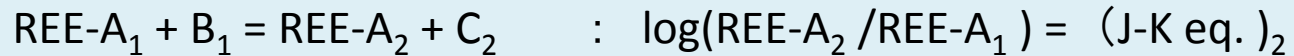
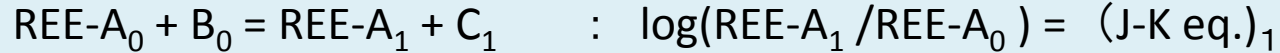
$$\log(a_{\text{kim}}/a_{\text{lan}}) = -\Delta G_r^\circ / (2.303RT) + \text{const.}$$

↑

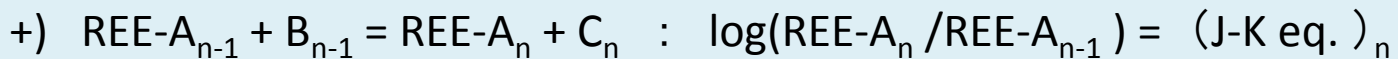
(Jørgensen-Kawabe eq.)

非共存の物質対

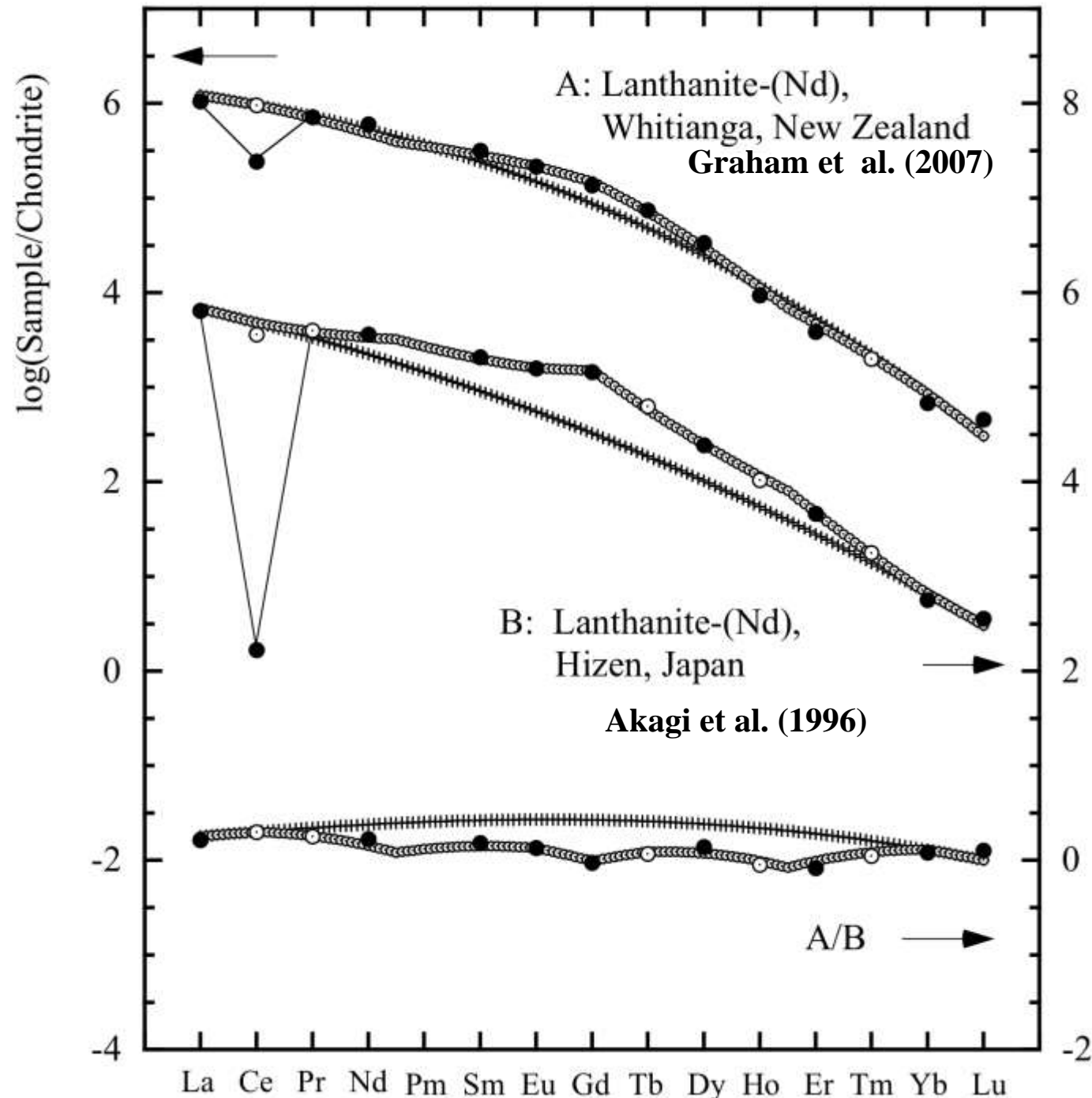
平衡論的配位子交換反応の連鎖



.....



J-K eq.



REE存在度パターン
(Masuda-Coryell plot)
の意味は
Jørgensen-Kawabe式
でこそ理解出来る！

Lanthanite
 $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

産地が異なる
同一鉱物対の
REEパターンも
意味がある。

Jørgensen-Kawabe式 (Kawabe, 1992 and 1999): Ln(III)配位子交換反応の熱力学量

$$\Delta Y_{obs} = \frac{q(aq + b)(q + 25) + c + (9/13)n(S)C_1(q + 25) + m(L)C_3(q + 25)}{+ p(S, L, J)C_{LS}(q + 25)^4}$$

ただし. C_{LS} を含む最後の項は, $C_{LS}=0$ として, ΔH , ΔS , ΔG , $\log(\text{REE})_{\text{nor}}$ のデータに用いる.

内容 (希土類元素の地球化学)

Ln^{3+} : $[\text{Xe}](4f)^q, 2S+1L_J$ (ground level)

1. 「周期表」, イオン半径論と希土類元素
2. 幾つかの**天然物のREEパターン**はJørgensen-Kawabe式で**直接表現**できる.
(Kawabe et al., 2008 and 2012; Jiao et al., 2013 and 2014)
3. Ln(III)配位子交換反応の熱力学量(実験系も天然物系)が**ランタニド四組効果**を示し, 原子分光光学のSlater-Condon-Racah 理論に対応.
(Kawabe, 1992, 1999; Kawabe and Masuda, 2001)
4. Ln(III)配位子交換反応の ΔH_r と ΔS_r は**相似な四組効果**を示す. 故に,
 $\Delta G_r (= \Delta H_r - T\Delta S_r)$ 系列変化の**四組効果**は**温度上昇と共に相殺される**傾向を持つ.
(川邊, 2005, 2012, 2014; Kawabe 2013a, b, c).

C. K. Jørgensen (1931-2001)



Axel Christian Klixbüll Jørgensen (1931–2001)

Axel Christian Klixbüll Jørgensen

- 1931 Born in Aalborg, Denmark, 18th April
- 1950 Graduation from high school (Abitur). Beginning of studies at the University of Copenhagen. The aim was a candidatus magisterii (cand. mag.), which would qualify him as a Danish high school teacher
- 1953 Teaching assistant at the Technical University of Denmark, Copenhagen
- 1954 Cand. mag. in chemistry, mathematics, astronomy and physics with chemistry as the main subject, University of Copenhagen
- 1957 Doctor philosophiae, University of Copenhagen, thesis: *Energy Levels of Complexes and Gaseous Ions, Gjellerup, Copenhagen, Denmark*
- 1957 Marriage to Micheline Prouvez
- 1959 Head of Office for Fundamental Research, Division of the Scientific Businesses, NATO, Paris
- 1961 Director of the Group of Theoretical Inorganic Chemistry, Cyanamid European Research Institute, Cologny, Geneva (until 1968)
- 1962 Books: *Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes, Pergamon, Oxford, England. Orbitals in Atoms and Molecules, Academic Press, London, England*
- 1963 Book: *Inorganic Complexes, Academic Press, London, England*
- 1965 Member of the Royal Danish Academy of Sciences and Letters
- 1966 Editor of *Structure and Bonding* (until 1989)
- 1968 Invited to be Professor at the University of Geneva
- 1969 Book: *Oxidation Numbers and Oxidation States, Springer-Verlag, Berlin*
- 1970 Chair of Physical Chemistry at the University of Geneva
- 1971 Book: *Modern Aspects of Ligand-Field Theory, Amsterdam, North-Holland*
- 1974 Chair of Inorganic and Analytical Chemistry at the University of Geneva
- 1977 Book: *Lasers and Excited States of Rare Earth (with Renata Reisfeld), Springer-Verlag, Berlin*
- 1978 Death of his wife Micheline
- 1983 Doctor *honoris causa* from the Philosophical Faculty of the University of Zürich
- 1997 Professor Emeritus at the University of Geneva
- 2001 His death on 9th of January

Akimasa Masuda (1931-2011)

The first report on the lanthanide tetrad effect in REE Geochemistry

Geochemical Journal, Vol. 13, pp. 19 to 22, 1979

19

NOTE

Lanthanide tetrad effect observed in marine environment

AKIMASA MASUDA and YOSHIHIRO IKEUCHI

Department of Earth Sciences, Kobe University, Nada, Kobe 657, Japan

(Received November 14, 1978)

We have found that lanthanide tetrad effect (PEPPARD *et al.*, 1969) is operative for heavy rare-earth elements (REE) in a phosphorite sample (GOLDBERG *et al.*, 1963). Also it has been evinced that the similar effect is observed for REE in sea waters. However, in the case where the plot (Masuda-Coryell plot) is void of the points for Tb, Ho and Tm, the resultant joint-line pattern is to have the common characteristics that the zigzag pattern is pointed downward at Dy and Yb and upward at Er. That is, the zigzag pattern with phase coincidence in breaking and its direction is a partially cut-off reflection of lanthanide tetrad effect.

Employing the stable isotope dilution technique, we could determine REE in one-liter sample of sea water, with errors less than 2~3%.

Peppard et al. (1969): $\log K_d(\text{Ln}^{3+}: \text{org/aq}) \rightarrow$ Nugent (1970), Jørgensen (1970, 1962)

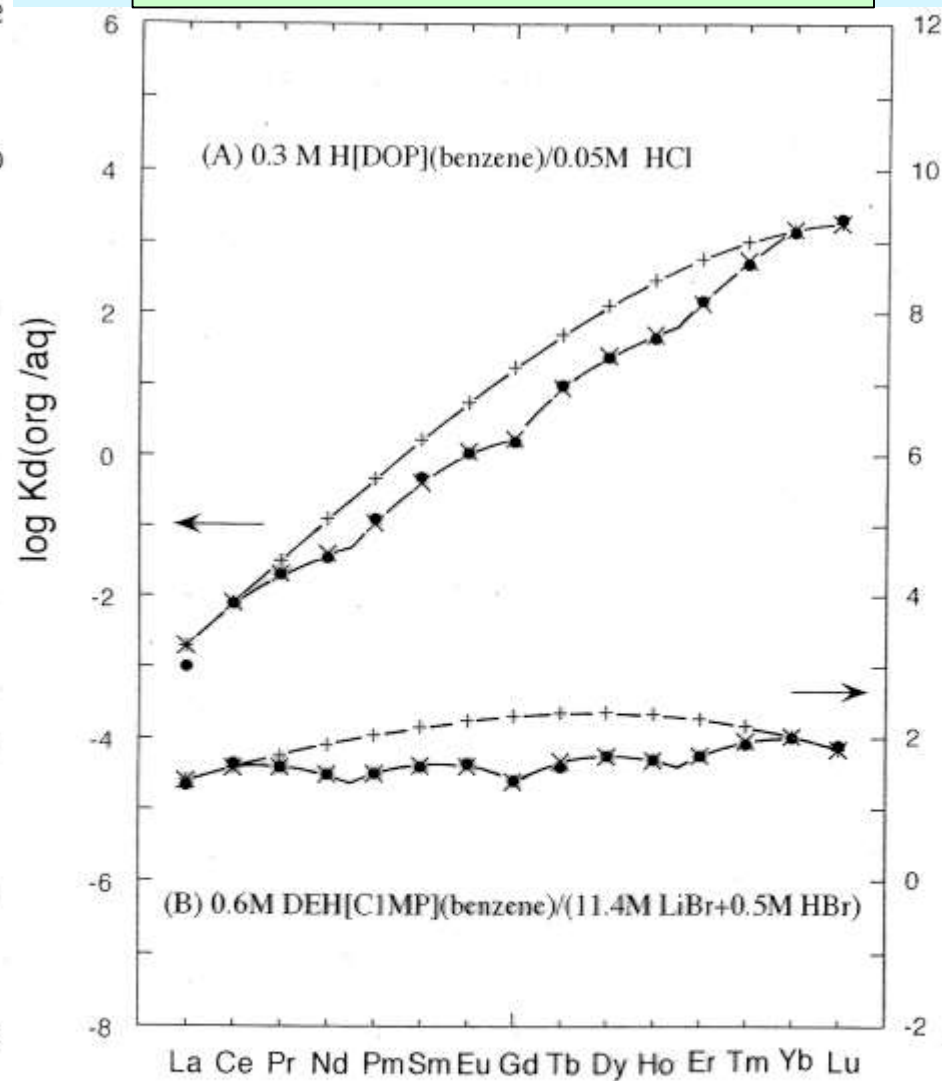
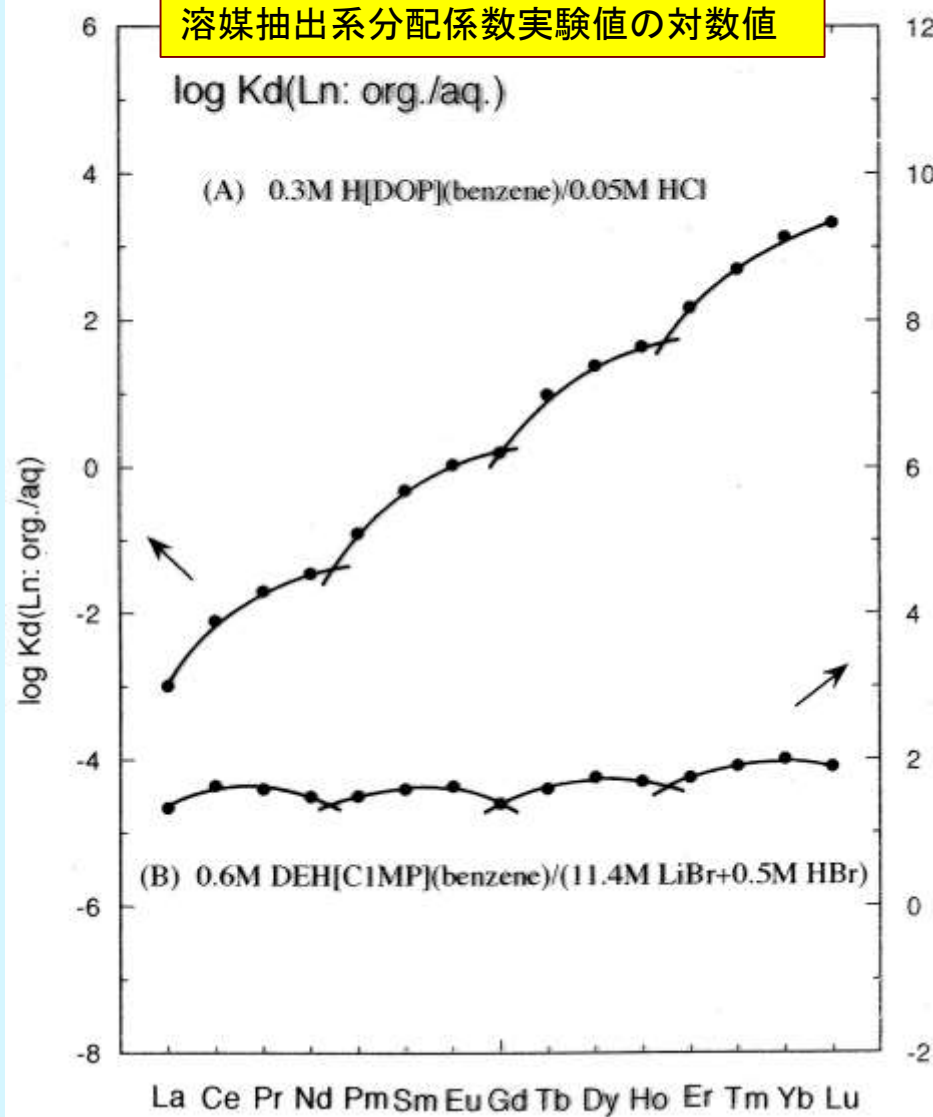


30代の増田 彰正 先生（南 雅代氏 提供）

Peppard, D. F. et al. (1969) J. inorg. nucl. Chem. 31, 2271-2272.
 Masuda, A. (1995) Proc. Japan Acad. 71, ser. B, 67-71.

Kawabe and Masuda (2001)

L. S. fitting to Jørgensen-Kawabe eq.



Lanthanide tetrad effect の提唱
 Peppard et al. (1969)

Jørgensen (1970), Nugent(1970)は
 Jørgensen's theory (1962)で理解可能と指摘

Jørgensen's Theory for $I_3(Ln)$

Jørgensen (1962)
Mol. Phys. **5**, 271

Modern Aspects of Ligand Field Theory

C.K. Jørgensen
Professor of Physical Chemistry,
University of Geneva, Switzerland



1971

NORTH-HOLLAND PUBLISHING COMPANY - AMSTERDAM, LONDON
AMERICAN ELSEVIER PUBLISHING COMPANY, INC. - NEW YORK

1971

1977

Renata Reisfeld
Christian K. Jørgensen

Lasers and Excited States of Rare Earths

With 9 Figures
and 26 Tables

Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 11
edited by K.A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring
© Elsevier Science Publishers B.V., 1988

Chapter 75

INFLUENCE OF RARE EARTHS ON CHEMICAL UNDERSTANDING AND CLASSIFICATION

Christian K. JØRGENSEN

Section of Chemistry (Sciences II), University of Geneva, CH 1211 Geneva 4,
Switzerland

1979
1988



Springer-Verlag
Berlin Heidelberg New York 1977

Spin-pairing energy theory

Refined spin-pairing energy theory

Condon, E.U. and Odabasi, H. (1980) *Atomic Structure*, Cambridge Univ. Press.

(S, L, J)

Table 5¹. Russell-Saunders terms for $(nl)^q$ configurations*

(1中心多電子系)

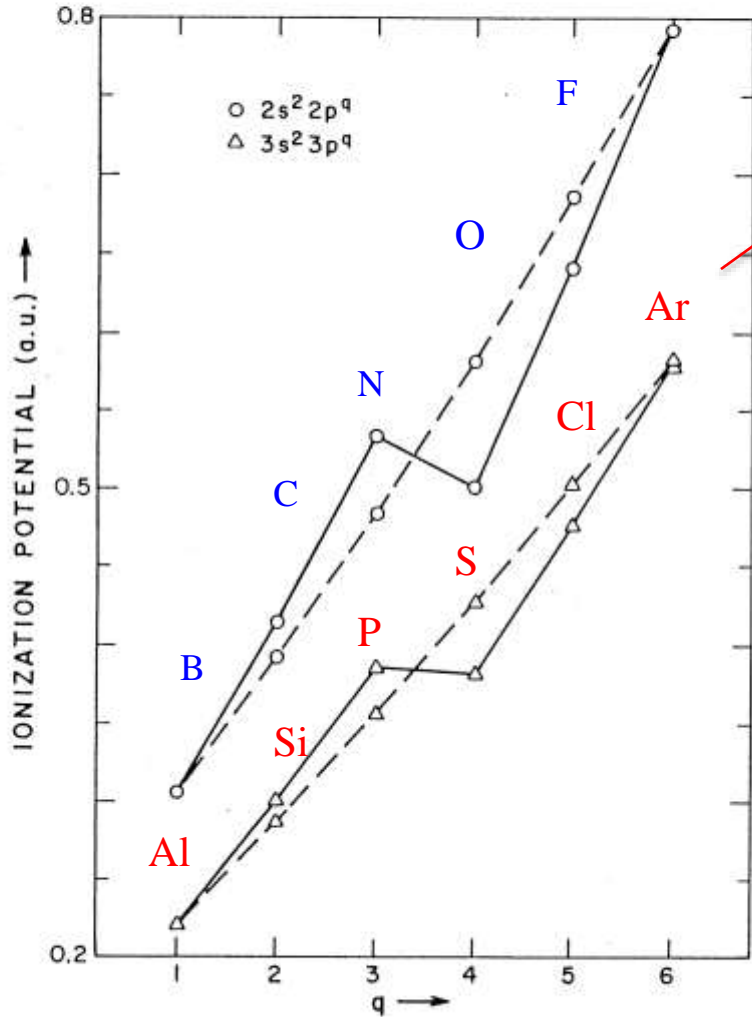
$2S+1L_J$

L=0 L=S
L=1 L=P
L=2 L=D
L=3 L=F
L=4 L=G
L=5 L=H
L=6 L=I
L=7 L=K
.....

	s	² S			
p ^q	p, p ⁵	² P			
	p ² , p ⁴	¹ S D	³ P		⁴ S
	p ³		² P D		
d ^q	d, d ⁹	² D			
	d ² , d ⁸	¹ S D G	³ P F		
	d ³ , d ⁷		² P D F G H 2	⁴ P F	
	d ⁴ , d ⁶	¹ S D F G I 2 2 2	³ P D F G H 2 2		⁵ D
	d ⁵		² S P D F G H I 3 2 2	⁴ P D F G	⁶ S
f ^q	f, f ¹³	² F			
	f ² , f ¹²	¹ S D G I	³ P F H		
	f ³ , f ¹¹	² P D F G H I K L 2 2 2 2	⁴ S D F G I		
	f ⁴ , f ¹⁰	¹ S D F G H I K L N 2 4 4 2 3 2	³ P D F G H I K L M 3 2 4 3 4 2 2	⁵ S D F G I	
	f ⁵ , f ⁹	² P D F G H I K L M N O 4 5 7 6 7 5 5 3 2	⁴ S P D F G H I K L M 2 3 4 4 3 3 2	⁶ P F H	
	f ⁶ , f ⁸	¹ S P D F G H I K L M N Q 4 6 4 8 4 7 3 4 2 2	³ P D F G H I K L M N O 6 5 9 7 9 6 6 3 3	⁵ S P D F G H I K L 3 2 3 2 2	⁷ F
	f ⁷	² S P D F G H I K L M N O Q 2 5 7 10 10 9 9 7 5 4 2	⁴ S P D F G H I K L M N 2 2 6 5 7 5 5 3 3	⁶ P D F G H I	⁸ S

So many terms !
But Hund's rule!

*The number of terms of the given type that occur in the configuration is written under the letters denoting L value.



Observed Ionization potentials in $(np)^q$ series: $(np)^q \rightarrow (np)^{q-1}$

p orbital: $l=1$

$q(\text{max.})=2(2l+1)=6$

$q(\text{half-filled})=3$

Solid line with a step between $q=3$ and 4 :

Lowest level to lowest level

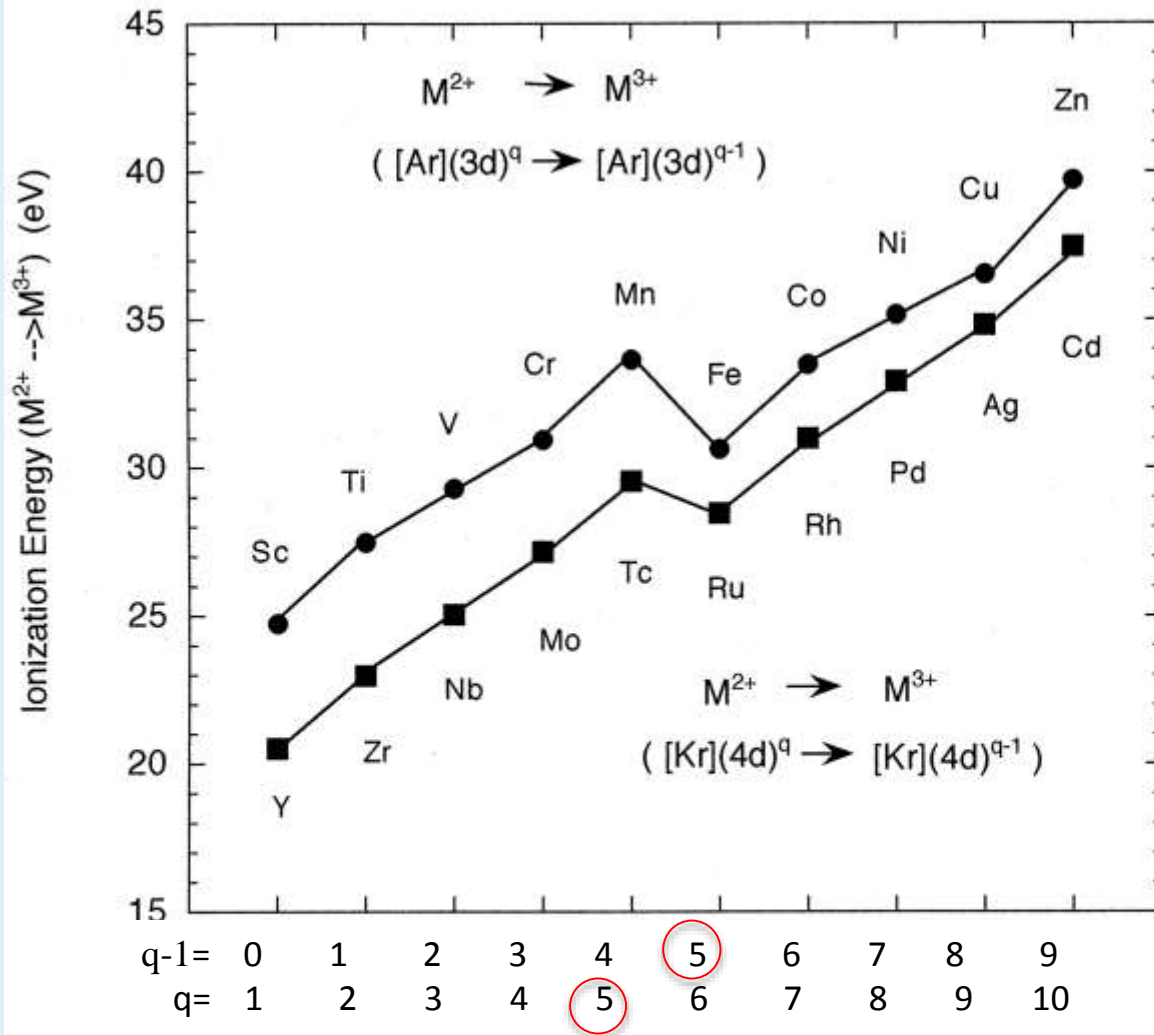
Broken line without any step :

Configuration av. to

configuration av.

Figure 15ⁿ. The variation of observed ionization potentials with q for the $ns^2 np^q$ configurations (given in Table 9ⁿ). Values corresponding to the points joined by solid lines are measured from the lowest level of the atom to the lowest level of the ion. Values corresponding to the points joined by broken lines are from the configuration average to the configuration average.

E. U. Condon and H. Odabasi (1980)
Atomic Structure, Cambridge Univ. Press.



d orbital: $l=2$

$$q(\text{max.}) = 2(2l+1) = 10$$

$$q(\text{half-filled}) = 5$$

“Steps” at between $q=5$ and $q=6$

The half-filled configuration is energetically stable relative to the neighbors.

Slightly curved series change is repeated twice.

Fig. 2-3. Series variation of ionization energies of $M^{2+} \rightarrow M^{3+}$ given by the configuration change of $(nd)^q \rightarrow (nd)^{q-1}$

Ground-level Electronic Configurations of Lanthanide Metals, Atoms, and free Ions*.

Metal	Ln(g)	$\text{Ln}^+(\text{g})$	$\text{Ln}^{2+}(\text{g})$	$\text{Ln}^{3+}(\text{g})$
La	<i>(4f)⁰(5d)(6s)²</i>	<i>(4f)⁰(5d)(6s)²</i>	<i>(4f)⁰(5d)</i>	(4f) ⁰
Ce	<i>(4f)¹(5d)(6s)²</i>	<i>(4f)¹(5d)²</i>	(4f) ²	(4f) ¹
Pr	(4f) ² (5d)(6s) ²	(4f) ³ (6s)	(4f) ³	(4f) ²
Nd	(4f) ³ (5d)(6s) ²	(4f) ⁴ (6s)	(4f) ⁴	(4f) ³
Pm	(4f) ⁴ (5d)(6s) ²	(4f) ⁵ (6s)	(4f) ⁵	(4f) ⁴
Sm	(4f) ⁵ (5d)(6s) ²	(4f) ⁶ (6s)	(4f) ⁶	(4f) ⁵
Eu	<i>(4f)⁷(6s)²</i>	(4f) ⁷ (6s)	(4f) ⁷	(4f) ⁶
Gd	<i>(4f)⁷(5d)(6s)²</i>	<i>(4f)⁷(5d)(6s)</i>	<i>(4f)⁷(5d)</i>	(4f) ⁷
Tb	(4f) ⁸ (5d)(6s) ²	(4f) ⁹ (6s)	(4f) ⁹	(4f) ⁸
Dy	(4f) ⁹ (5d)(6s) ²	(4f) ¹⁰ (6s)	(4f) ¹⁰	(4f) ⁹
Ho	(4f) ¹⁰ (5d)(6s) ²	(4f) ¹¹ (6s)	(4f) ¹¹	(4f) ¹⁰
Er	(4f) ¹¹ (5d)(6s) ²	(4f) ¹² (6s)	(4f) ¹²	(4f) ¹¹
Tm	(4f) ¹² (5d)(6s) ²	(4f) ¹³ (6s)	(4f) ¹³	(4f) ¹²
Yb	<i>(4f)¹⁴(6s)²</i>	(4f) ¹⁴ (6s)	(4f) ¹⁴	(4f) ¹³
Lu	<i>(4f)¹⁴(5d)(6s)²</i>	<i>(4f)¹⁴(6s)²</i>	<i>(4f)¹⁴(6s)</i>	(4f) ¹⁴

* Italic expressions denote "irregular" configurations.

Metal	Ln(g)	$\text{Ln}^+(\text{g})$	$\text{Ln}^{2+}(\text{g})$	$\text{Ln}^{3+}(\text{g})$
(4f) ^q (5d)(6s) ²	(4f) ^{q+1} (6s) ²	(4f) ^{q+1} (6s)	(4f) ^{q+1}	(4f) ^q
ΔH_v	I_1	I_2	I_3	

Only $\text{Ln}^{3+}(\text{g})$ series has the "regular" variation of ground-level electronic configurations.

"Irregular" electronic configurations are involved in the $\text{Ln}(\text{g})$, $\text{Ln}^+(\text{g})$, $\text{Ln}^{2+}(\text{g})$, and $\text{Ln}(\text{metal})$ series.

This must be kept in mind to see the series change patterns for Ln series.

"Regular" configurations

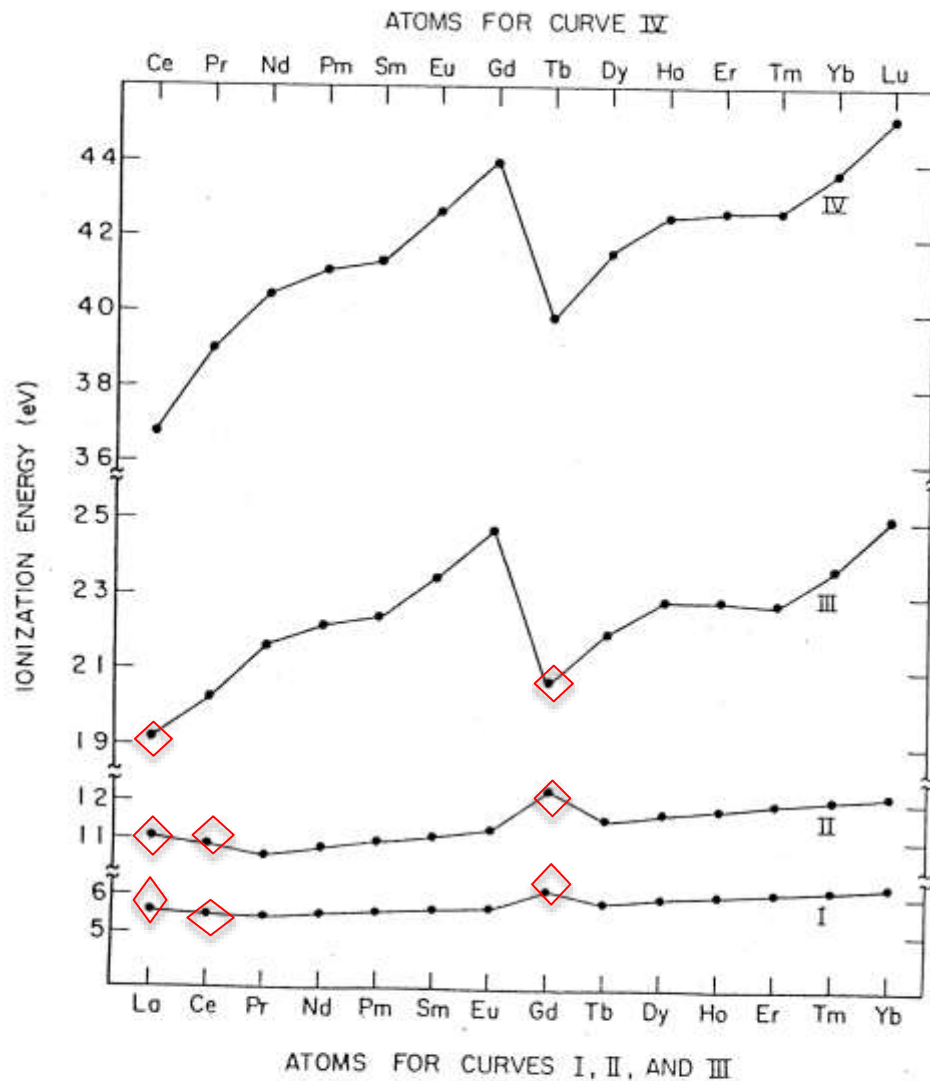


FIG. 5. Plot of ionization energies for neutral (I), singly ionized (II), doubly ionized (III), and triply ionized (IV) lanthanides. Atoms for I, II, and III curves are given at bottom of graph; atoms for IV are at top.

Ionization energies of Ln

$$I_4(\text{Ln}): (4f)^q \rightarrow (4f)^{q-1}$$

Step and Curvature are more obvious than those of $(nd)^q$ series.

$$I_3(\text{Ln}): (4f)^{q+1} \rightarrow (4f)^q$$

(Jørgensen's theoryの出発点)

$$I_2(\text{Ln}): (4f)^{q+1}6s \rightarrow (4f)^{q+1}$$

$$I_1(\text{Ln}): (4f)^{q+1}6s^2 \rightarrow (4f)^{q+1}6s$$

◇ Irregular configurations involved.

Suger and Reader (1973)

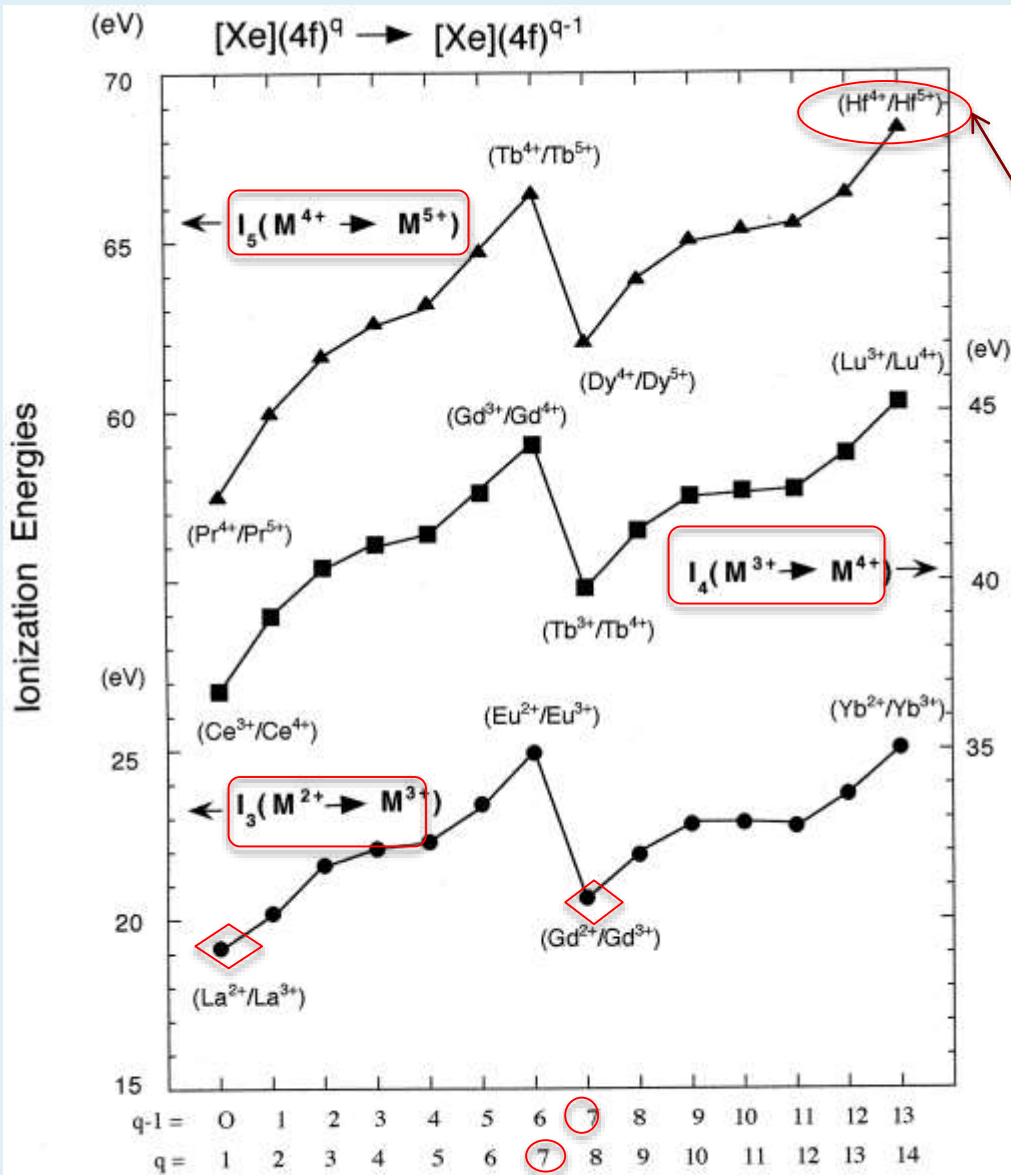


Fig. 2-4. Series variations of I_3 , I_4 , and I_5 for lanthanides

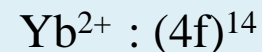
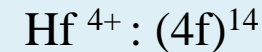
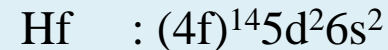
f orbital: $l=3$

$$q(\text{max.})=2(2l+1)=14$$

$$q(\text{half-filled})=7$$

- Half-filled effect: S_{max}
- Repetition twice: L_{max}

Hf is not classified as a member of lanthanides or REEs.



“Double seated pattern”

Wilson, J. A. (1977)

Successive loss of a 4f electron; differences in the ground-level energy between $[\text{Xe}](4f)^{q-1}$ and $[\text{Xe}](4f)^q$ across the series.

系列変化：“イオン化した自分の姿”を“左隣のLnの基底状態の姿”に見ること＝“差分量”

ENERGY LEVELS OF THE +3 LANTHANIDES IN LaF₃

Level structures (4fⁿf transitions)

Carnall, W. T., Goodman, G. L.,
Rajnak, K., and Rana, R. S. (1989)
J. Chem. Phys. **90**(7),3443-3457

Ln³⁺: LaF₃ 0 ~ 50000 cm⁻¹

Dieke diagram

各Ln³⁺の励起レベルのエネルギーを
基底レベルエネルギー=0として描いた
励起レベルのエネルギー図

原子分光光学では、配置平均エネルギー、
E(config. av.)を考え、**E(config. av.)=0**
を基準にして、電子エネルギー準位、そ
の系列変化を議論する。

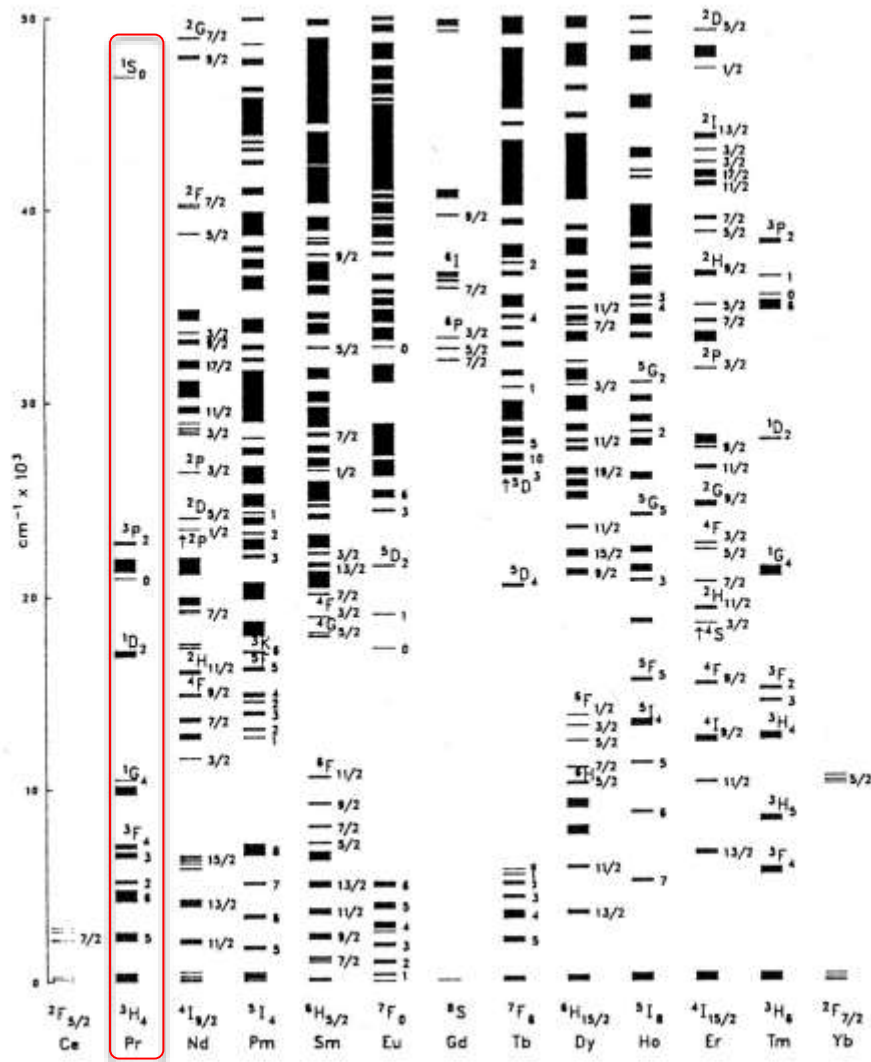


FIG. 7. Energy level structure of Ln³⁺:LaF₃ based on computed crystal-field energies in the range 0–50 000 cm⁻¹ with labels of ^{2S+1}L and/or J where the dominant character of the levels can be clearly assigned.

Slater-Condon-Racah Theory for Atomic Spectra

↓

Refined Spin-Pairing Energy Theory (RSPET)

Jørgensen (1962, 1971, 1979), Kawabe (1992)

↑

(Quantitative expression for Hund's law)

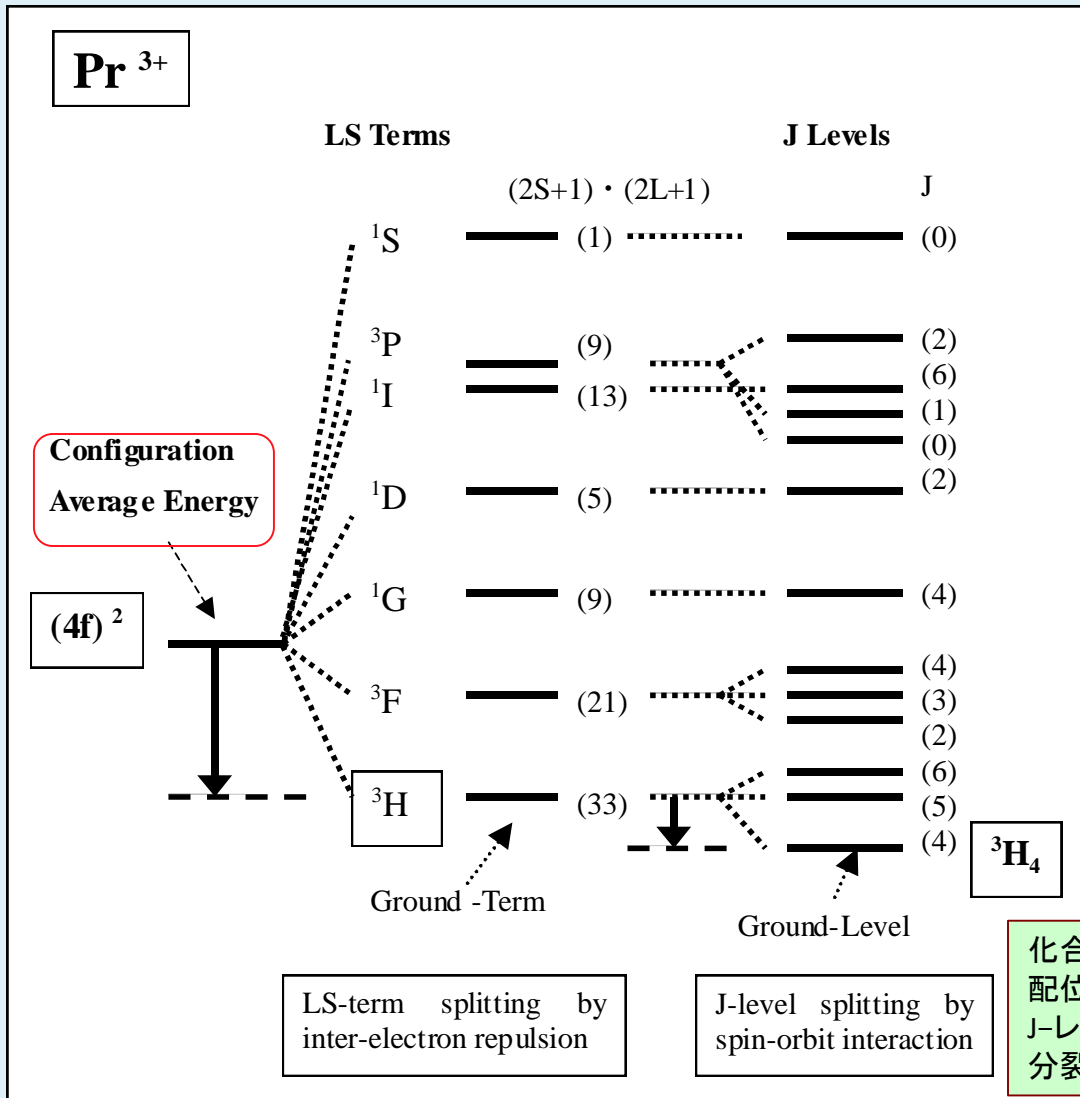
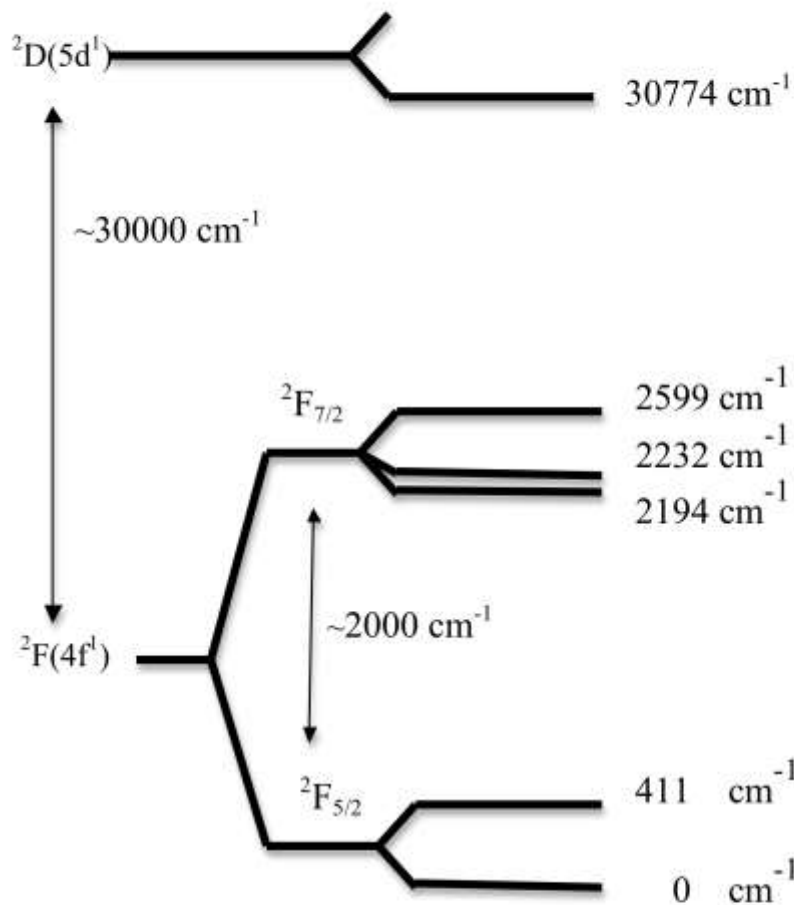


Fig. A1. A schematic diagram to illustrate the configuration average energy, LS-term splitting, and J-level splitting in Pr³⁺ with the [Xe](4f)² electronic configuration. This can be generalized for REE³⁺ with [Xe](4f)^q configuration.



電子配置

Jレベル分裂

配位子場(結晶場)分裂

図4-9. 分光学データから決定された YPO₄ に添加された Ce³⁺ イオンの配位子場(結晶場)エネルギー分裂. Nakazawa and Shionoya (1974) による. 4f 電子に関する配位子場(結晶場)分裂は最大で 400 cm⁻¹ 程度で, Jレベル分裂 (2000 cm⁻¹ 程度) より一桁小さい. 4f¹, 5d¹ の電子配置エネルギーの差は約 30000 cm⁻¹ 程度と遥かに大きい.

配位子場(結晶場)分裂の例

Ce³⁺(YPO₄) : YPO₄ 結晶に添加された Ce³⁺ イオン

J-level 分裂 >> 配位子場分裂
(~2000 cm⁻¹) (~400 cm⁻¹)

T=4K でのスペクトル測定
Nakazawa and Shionoya (1974)

$$kT (T=298.15K) \rightarrow 207.23 (cm^{-1})$$

常温以上の温度では、
配位子場分裂は元に戻して考えて良い。

Slater-Condon-Racah Theory for Atomic Spectra



Refined Spin-Pairing Energy Theory (RSPET)

Jørgensen (1962, 1971, 1979), Kawabe (1992)

(Quantitative expression for **Hund's law**)

$$E_{\text{config.av.}} = W_C + qW_0 + (1/2)q(q-1)E_{\text{ff(av.)}}$$

$$(9/13)n(S)E^1 + m(L)E^3 = -(9/13)E^1 - 9E^3$$

E^1, E^3 : **Racah parameters**

$$p(S, L, J)\zeta_{4f} = -3\zeta_{4f}$$

ζ_{4f} : **Spin-orbit interaction parameter**

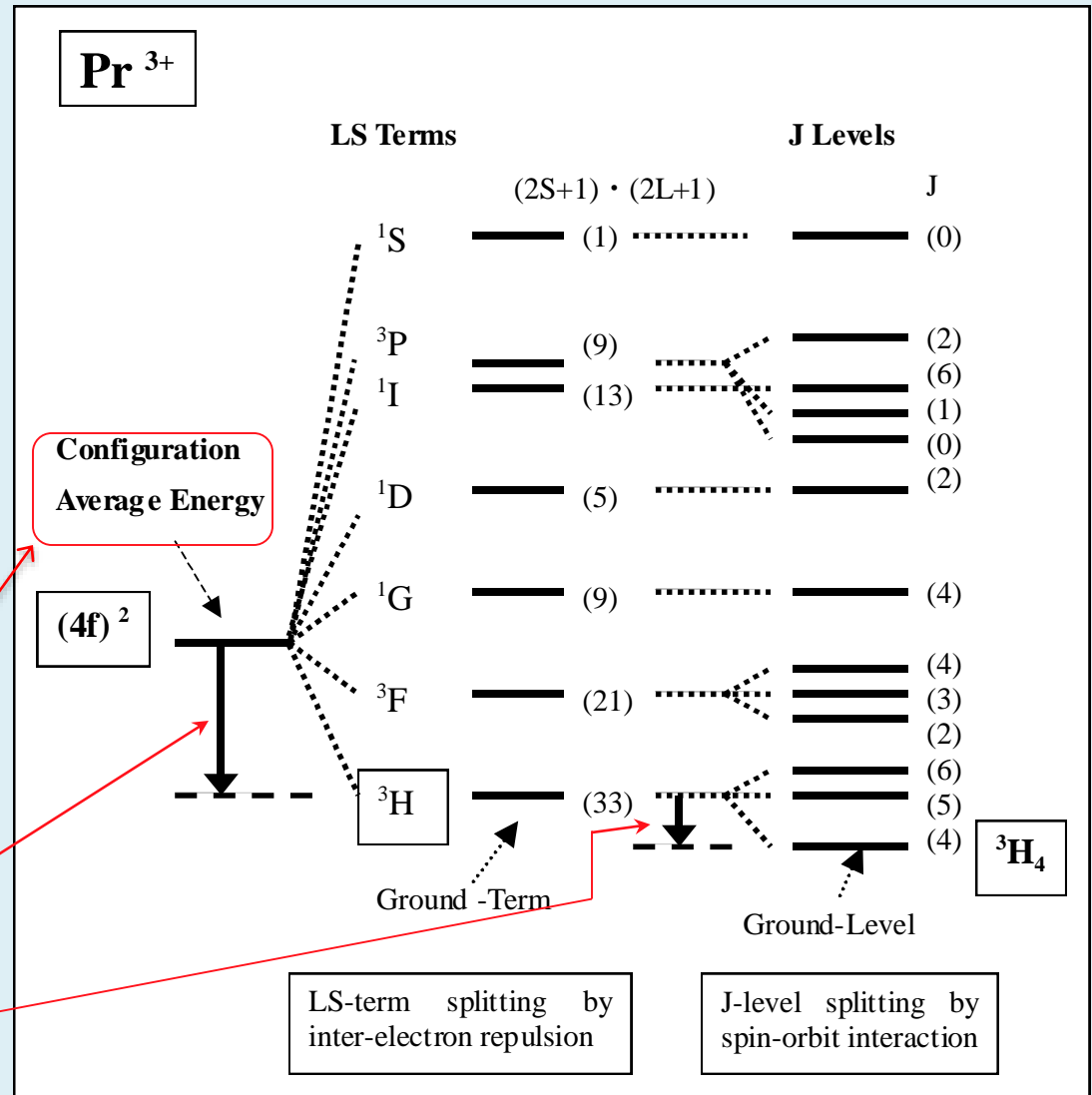


Fig. A1. A schematic diagram to illustrate the configuration average energy, LS-term splitting, and J-level splitting in Pr³⁺ with the [Xe](4f)² electronic configuration. This can be generalized for REE³⁺ with [Xe](4f)^q configuration.

Condon, E.U. and Odabasi, H. (1980) *Atomic Structure*, Cambridge Univ. Press.

(S, L, J)

Table 5¹. Russell-Saunders terms for $(nl)^q$ configurations*

(1中心多電子系)

$2S+1L_J$

L=0 L=S
L=1 L=P
L=2 L=D
L=3 L=F
L=4 L=G
L=5 L=H
L=6 L=I
L=7 L=K
.....

	s	² S			
p ^q	p, p ⁵	² P			
	p ² , p ⁴	¹ S D	³ P		
	p ³	² P D		⁴ S	
d ^q	d, d ⁹	² D			
	d ² , d ⁸	¹ S D G	³ P F		
	d ³ , d ⁷	² P D F G H		⁴ P F	
		2			
	d ⁴ , d ⁶	¹ S D F G I	³ P D F G H		⁵ D
	2 2 2	2 2			
	d ⁵	² S P D F G H I	⁴ P D F G	⁶ S	
		3 2 2			
f ^q	f, f ¹³	² F			
	f ² , f ¹²	¹ S D G I	³ P F H		
	f ³ , f ¹¹	² P D F G H I K L	⁴ S D F G I		
		2 2 2 2			
	f ⁴ , f ¹⁰	¹ S D F G H I K L N	³ P D F G H I K L M		⁵ S D F G I
		2 4 4 2 3 2	3 2 4 3 4 2 2		
	f ⁵ , f ⁹	² P D F G H I K L M N O	⁴ S P D F G H I K L M		⁶ P F H
	4 5 7 6 7 5 5 3 2	2 3 4 4 3 3 2			
f ⁶ , f ⁸	¹ S P D F G H I K L M N Q	³ P D F G H I K L M N O		⁵ S P D F G H I K L	
	4 6 4 8 4 7 3 4 2 2	6 5 9 7 9 6 6 3 3		3 2 3 2 2	
	² S P D F G H I K L M N O Q	⁴ S P D F G H I K L M N		⁶ P D F G H I	
	2 5 7 10 10 9 9 7 5 4 2	2 2 6 5 7 5 5 3 3		⁸ S	

So many terms !
But Hund's rule!

*The number of terms of the given type that occur in the configuration is written under the letters denoting L value.

Spectroscopic Coefficients for the p^n , d^n , and f^n Configurations

C. W. Nielson and George F. Koster



The M. I. T. Press
Massachusetts Institute of Technology
Cambridge, Massachusetts

(1963)
275 pp

Preface

This book consists of a set of tables useful for theoretical studies of atoms and ions in p^n , d^n , f^n , configurations. In a series of papers appearing between 1942 and 1949, Racah systematized the analysis of the energy levels of atoms and introduced methods that supplemented the earlier work of Slater so useful for the analysis of the energy levels of lighter atoms. Using Racah's methods, one can find closed expressions for matrix elements of operators with known transformation properties and for the matrices determining the energy levels of ions in the l^n configurations.

**Slater-Condon-Racah Theory for
Atomic Spectroscopy**

Reactions between a pair of Ln series having (4f^q) configurations: E_a(4f^q) → E_b(4f^q)

$$\begin{aligned}
 E_b(4f^q) - E_a(4f^q) &= \Delta E(4f^q) \\
 &= q\Delta W + (1/2) q(q-1)[\Delta E^0 + (9/13)\Delta E^1] \\
 &\quad + (9/13) n(S) \Delta E^1 + m(L) \Delta E^3 \\
 &\quad + p(S,L,J)\Delta\zeta_{4f}
 \end{aligned}$$

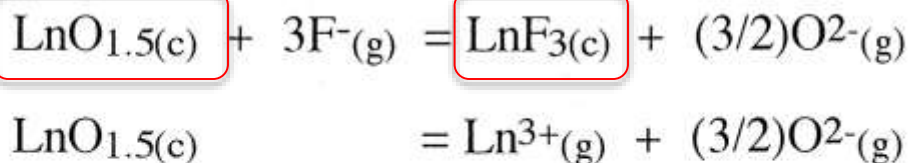
$$\Delta W \approx (C_w + qC'_w)(Z_{nc} - S_{4f})^2$$

$$\begin{aligned}
 E^0, E^1, E^3 &\propto (Z_{nc} - S_{4f}) = Z^* \\
 \zeta_{4f} &\propto (Z_{nc} - S_{4f})^4 = (Z^*)^4 \\
 S_{4f} &= 32
 \end{aligned}$$

Wealth of knowledge in Atomic Spectroscopy

Kawabe(1992) improved Jørgensen's theory

(1) Ligand exchange reactions between a pair of Ln³⁺ complex series



(2) Ln_(metal) [(4f)^q 5d(6s)²] → Ln³⁺(g) [(4f)^q]

$$\Delta H_f(\text{Ln}, v) + I_1 + I_2 + I_3$$

Thermodynamic quantities for Ln compounds and complexes

Racah parameters:
Ln³⁺(oxide) ≠ Ln³⁺(fluoride)

Ln³⁺(g) ≠ Ln³⁺(solid)
or
Ln³⁺(complexes)

Differences in 4f electronic energy of Ln(III) ions between a pair of Ln(III) compound or complex series

Jørgensen (1962, 1971, 1979)

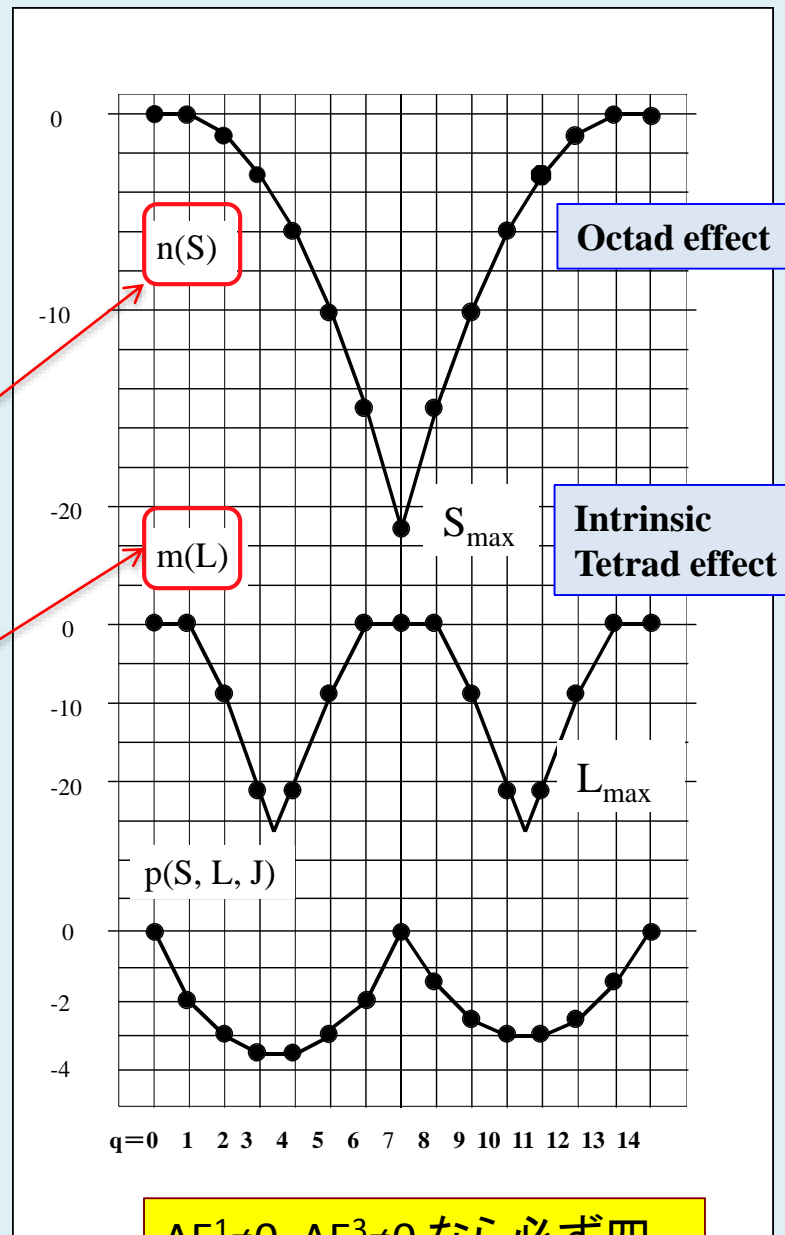
$$\begin{aligned} \Delta E_{A-B} &= E(4f^q)_A - E(4f^q)_B \\ &= \Delta W_C + q\Delta W_0 \\ &\quad + (1/2)q(q-1)\{\Delta E^0 + (9/13)\Delta E^1\} \\ &\quad + (9/13)n(S)\Delta E^1 + m(L)\Delta E^3 \\ &\quad + p(S, L, J)\Delta\zeta_{4f} \end{aligned}$$

Kawabe(1992, 1999)

$$\begin{aligned} \Delta H_r &\cong A + (a + bq)qZ^* \\ &\quad + (9/13)n(S)C_1Z^* + m(L)C_3Z^* \\ &\quad + p(S, L, J)C_\zeta(Z^*)^4 \end{aligned}$$

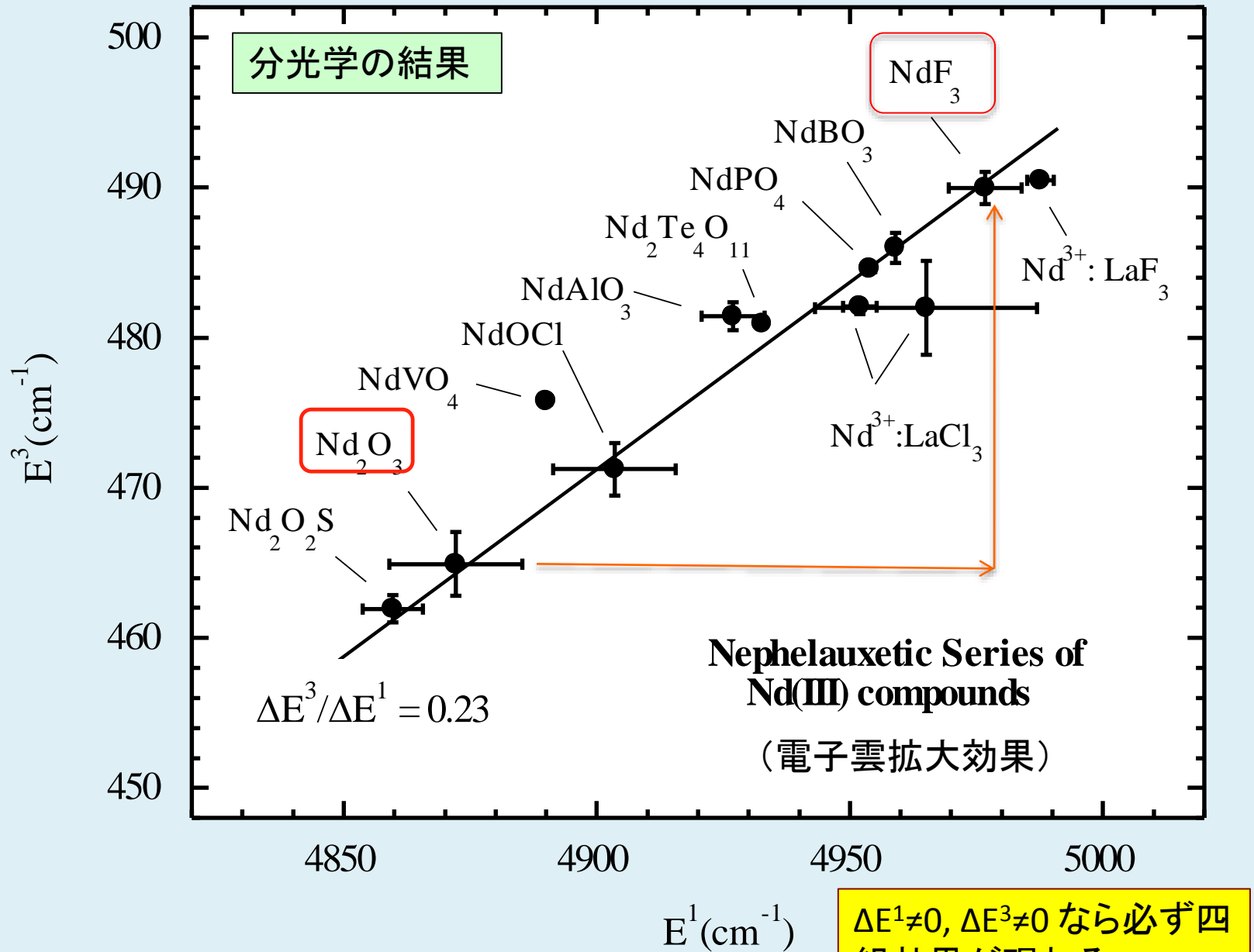
Effective nuclear charge : $Z^* = Z - 32 = q + 25$.

The last term is neglectable. This can be applied to ΔG_r and $T\Delta S_r$ for a pair of isomorphous Ln(III) compound or complex series.



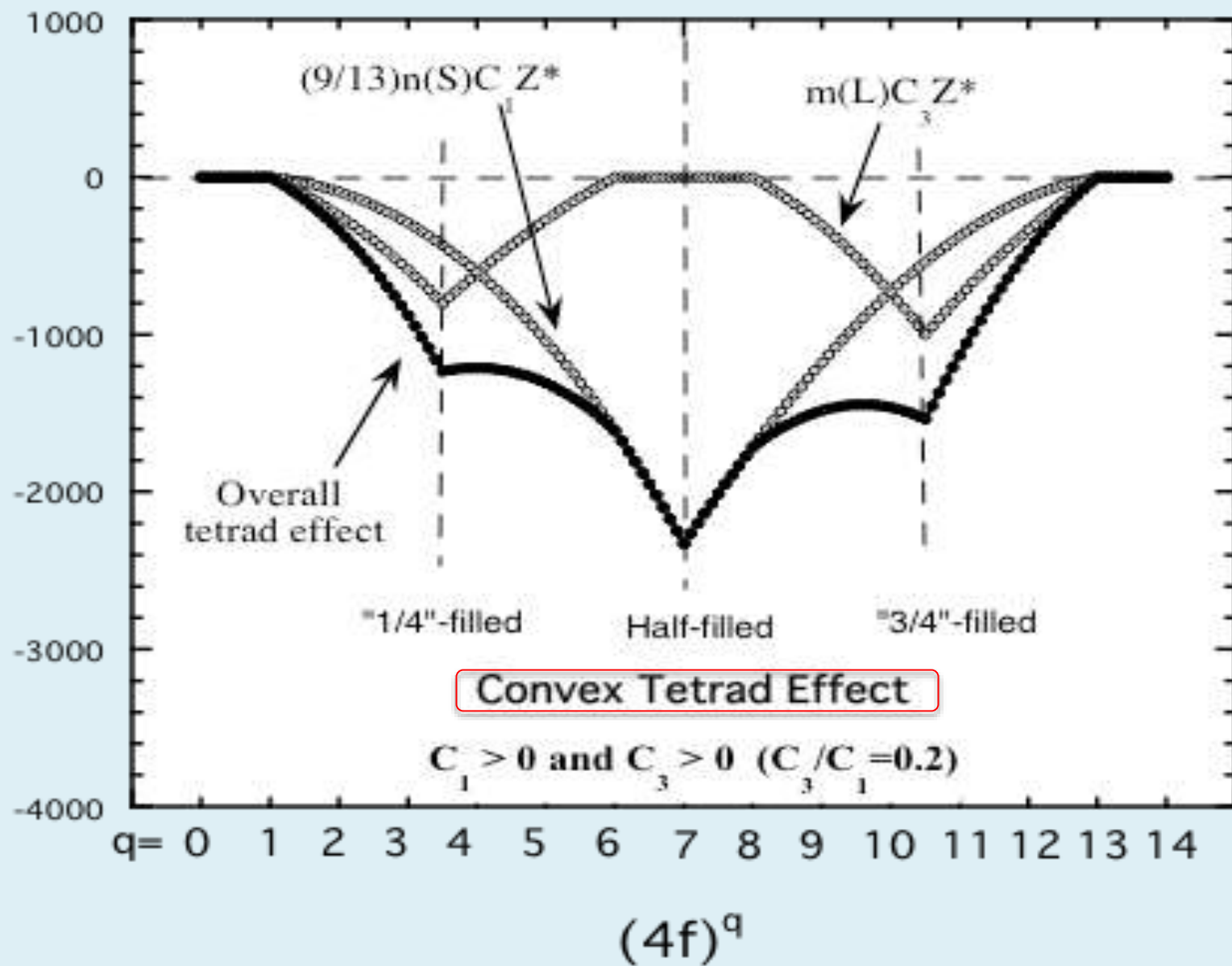
$\Delta E^1 \neq 0, \Delta E^3 \neq 0$ なら必ず四組効果が現れる

Kawabe and Masuda (2001) and supplemented data*.

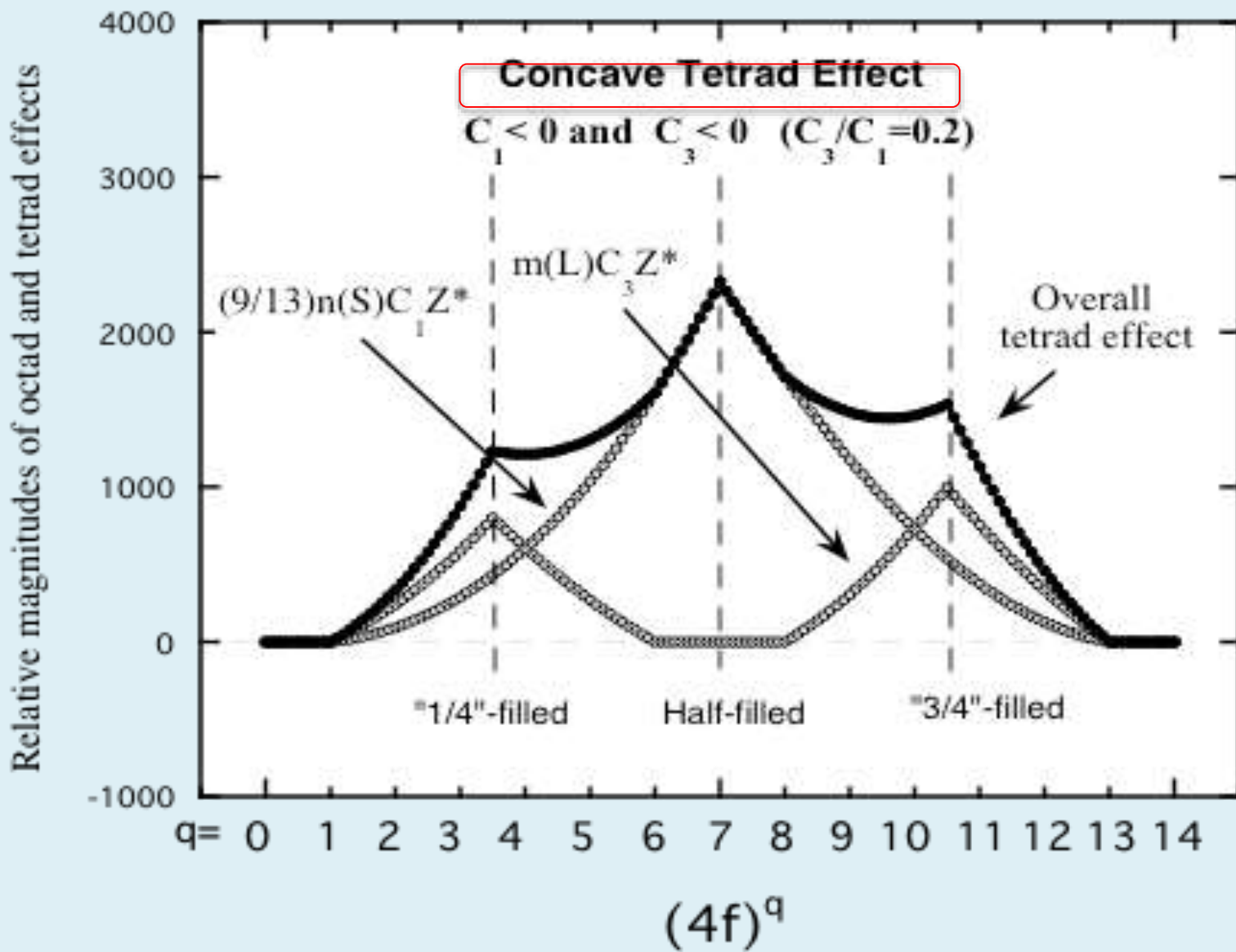


* (Caro et al., 1979 and 1981; Beaury and Caro, 1990; Carnal et al., 1989).

Relative magnitudes of octad and tetrad effects



Kimuraite のREEパターンそのもの！！

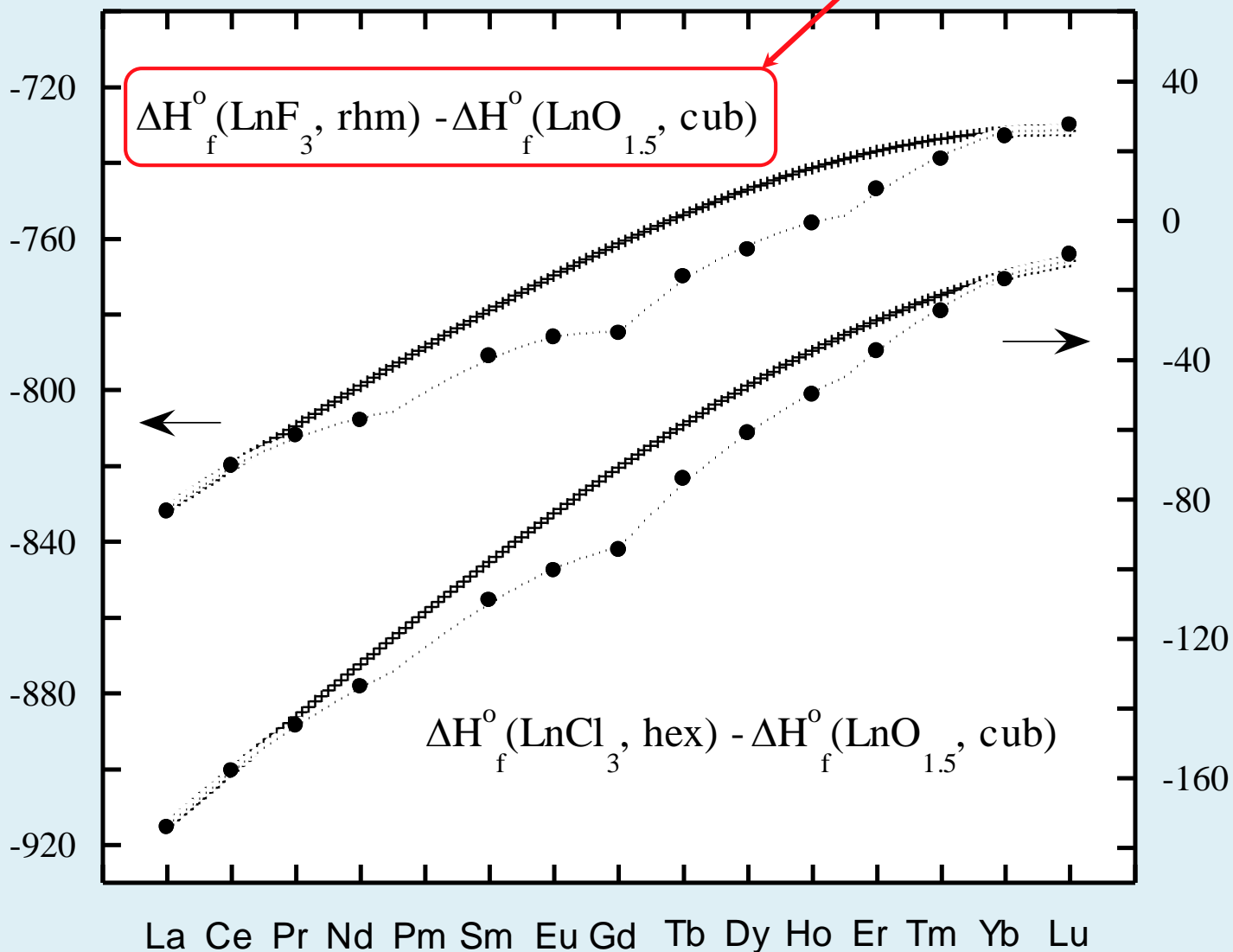




(Ln(III)の配位子交換反応, 常温常圧)

(kJ/mol)

(kJ/mol)

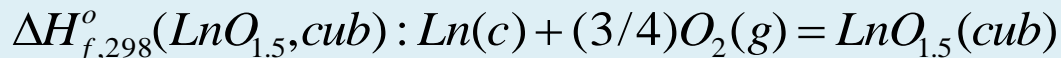


Jørgensen-Kawabe式を用いて, ΔH_f データから Racah (E^1, E^3) parameters の
相対値を求め, 「熱力学量から電子雲拡大系列」を決める.

これが 「分光学の電子雲拡大効果」と整合することを確認したい.

• 三つの問題とその解決 (Jørgensen theory も万能ではない)

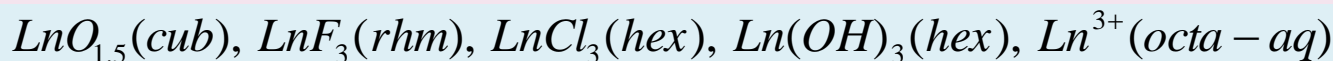
1. Ln 金属系列の性質が反映する $\Delta H_{f,298}^0$ は J-K 式で表現できない.



Ln(III) 金属系列として扱う. ただし, 4f-(5d,6s) 相互作用などは, J-K 式
では表現できないので, La, Ce, Pr, Tb 金属に見られるデータの“異常”
部分は分離して J-K 式を適応する.

2. 格子エンタルピーを J-K 式で表現する時, La, Ce, Pr 部分が適合しない.

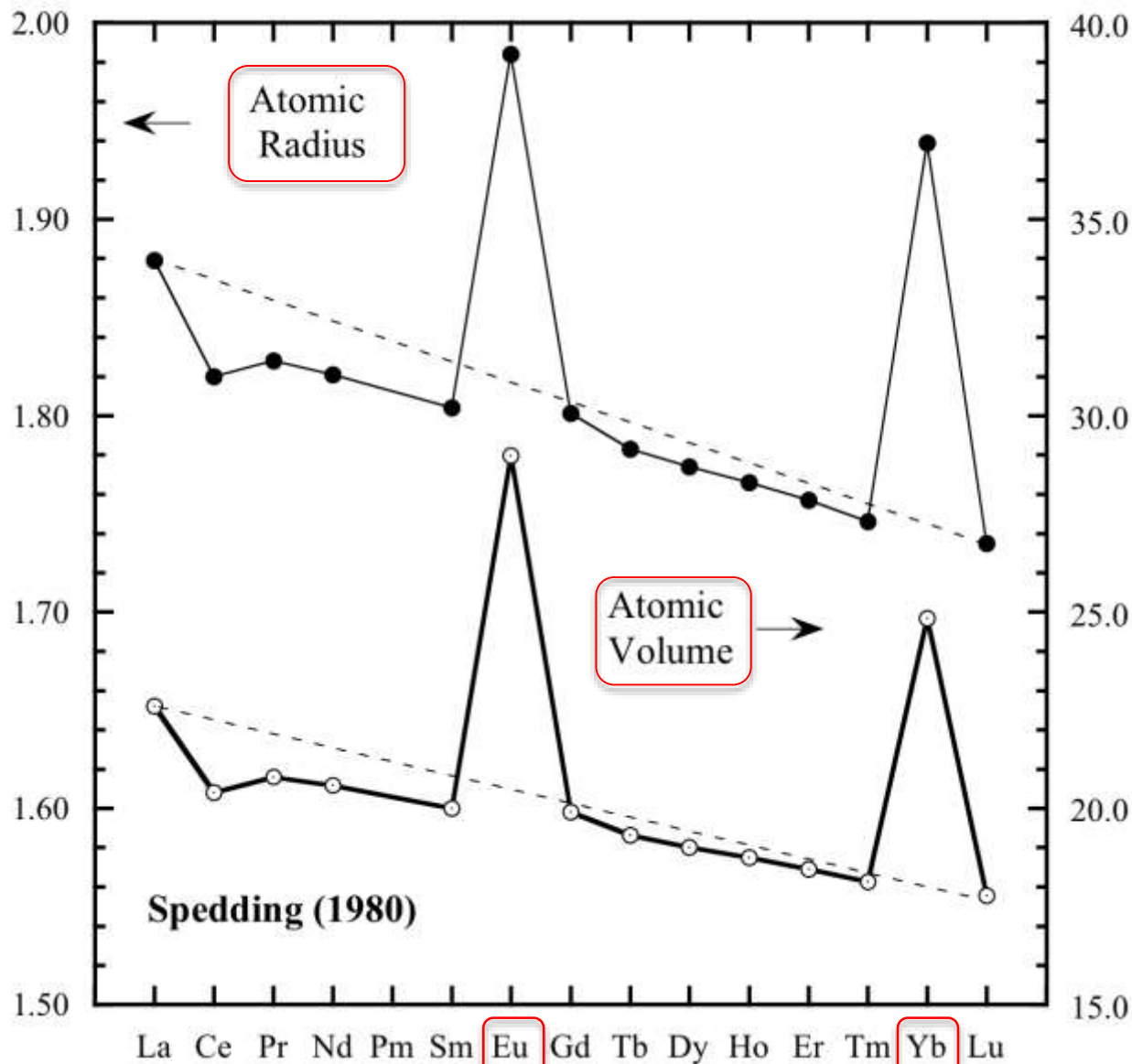
3. 多数の Ln(III) 化合物・錯体の $\Delta H_{f,298}^0$ を同質同形系列データに変換できるか?



(21 pairs)

(Angstrom)

(cm³/mol)



ランタニド金属:

1. その原子自身が配位子
(金属での原子半径)

2. 遍歴電子 (6s, 5d)
+
コア・陽イオン (4f)
(格子点に局在)

・Ln(II) metal: 2価金属
Eu: [Xe](4f)⁷(6s)²
Yb: [Xe](4f)¹⁴(6s)²

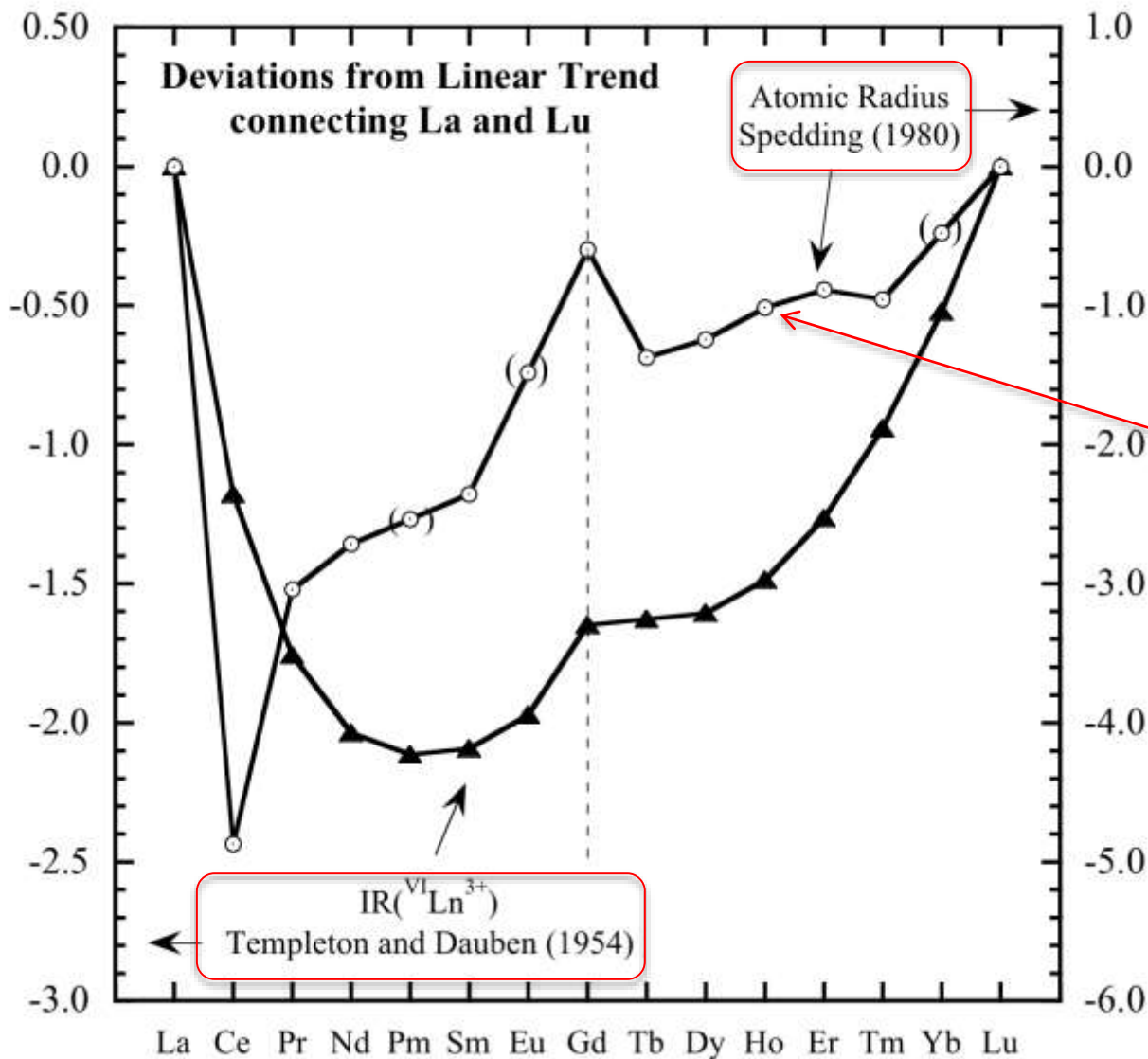
・Ln(III) metal: 3価金属
Ln:

[Xe](4f)^q(5d)(6s)²

3. ランタニド3価金属には
ランタニド収縮あり
破線からのズレを見る.

(Angstrom/100)

(Angstrom/100)

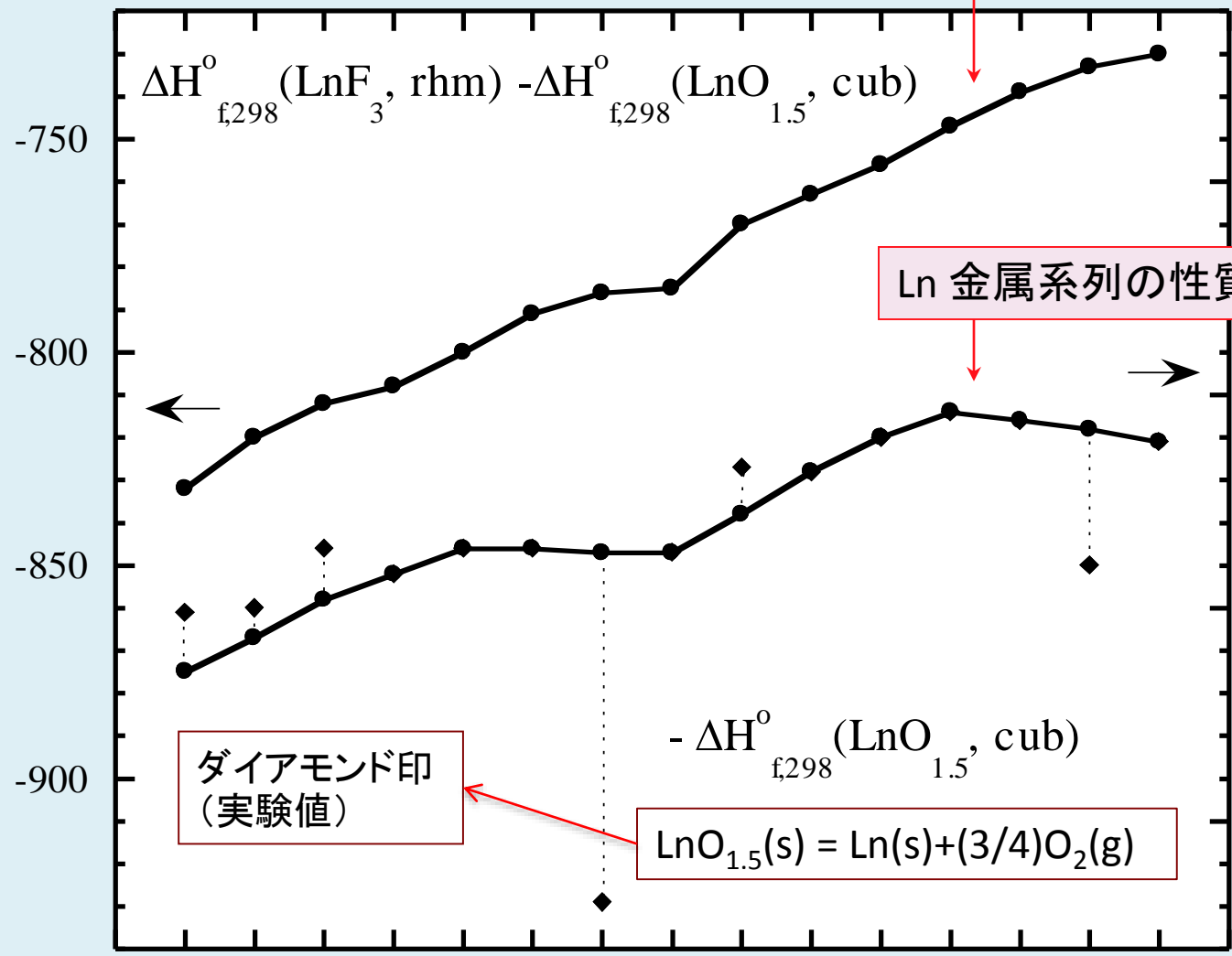


Ln(II) metals を除く
Ln(III) metals には
octad, tetrad effects
が見える。

Ln 金属系列の性質は完全に相殺

(kJ/mol)

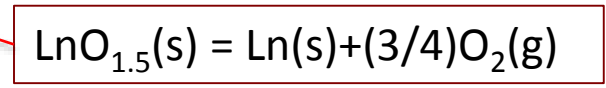
(kJ/mol)



Ln 金属系列の性質が反映

- ・2価金属の異常(補正)
- ・3価金属(La, Ce, Pr, Tb)の異常(補正)
- ・四組効果: J-K eq.
- 3価金属/酸化物

ダイヤモンド印 (実験値)

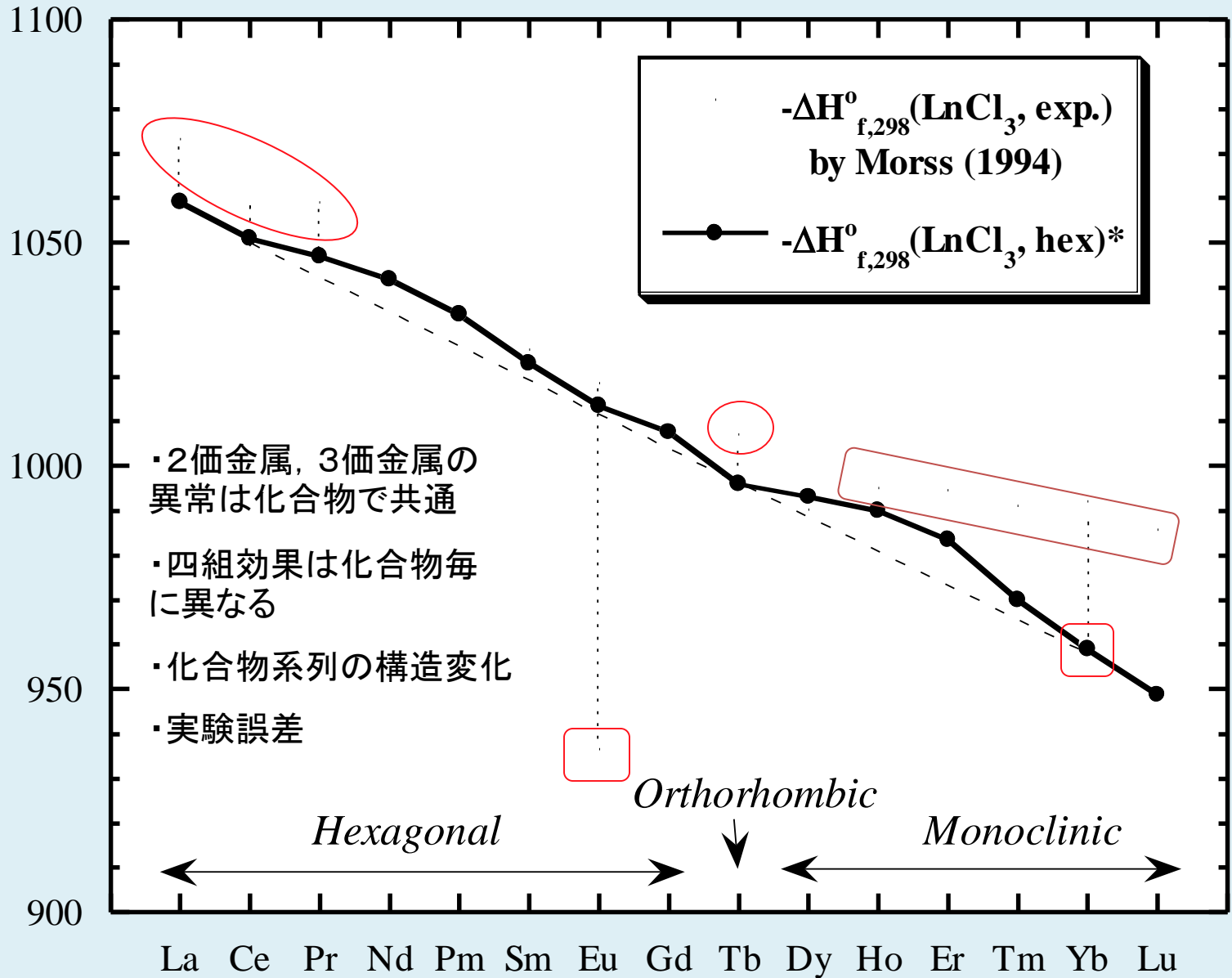


La Ce Pr Nd Pm Sm **Eu** Gd Tb Dy Ho Er Tm **Yb** Lu

2価金属

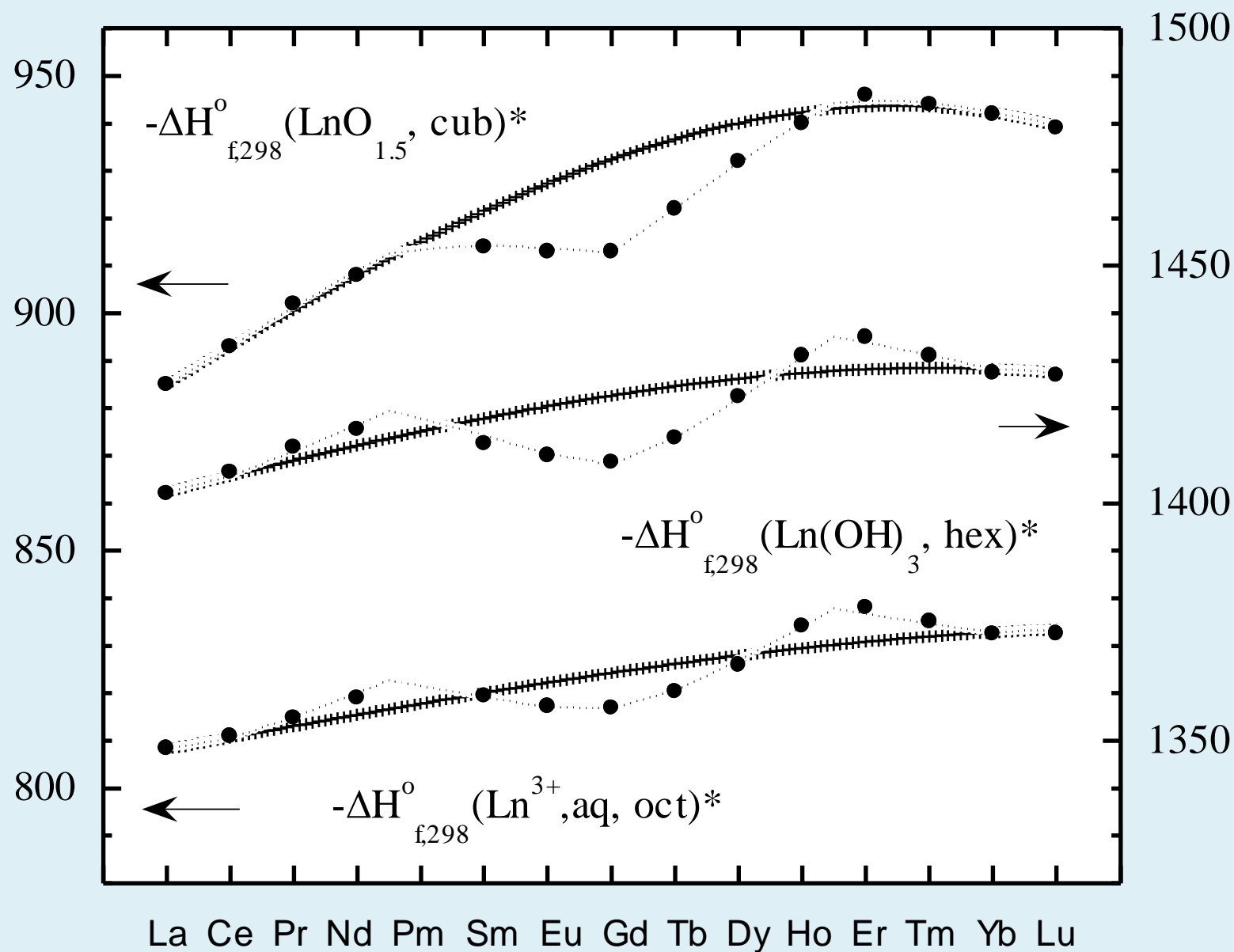
(kJ/mol)

$\Delta H_{f,298}^0$ に対し“Ln金属異常”を補正し, J-K式を適用



(kJ/mol)

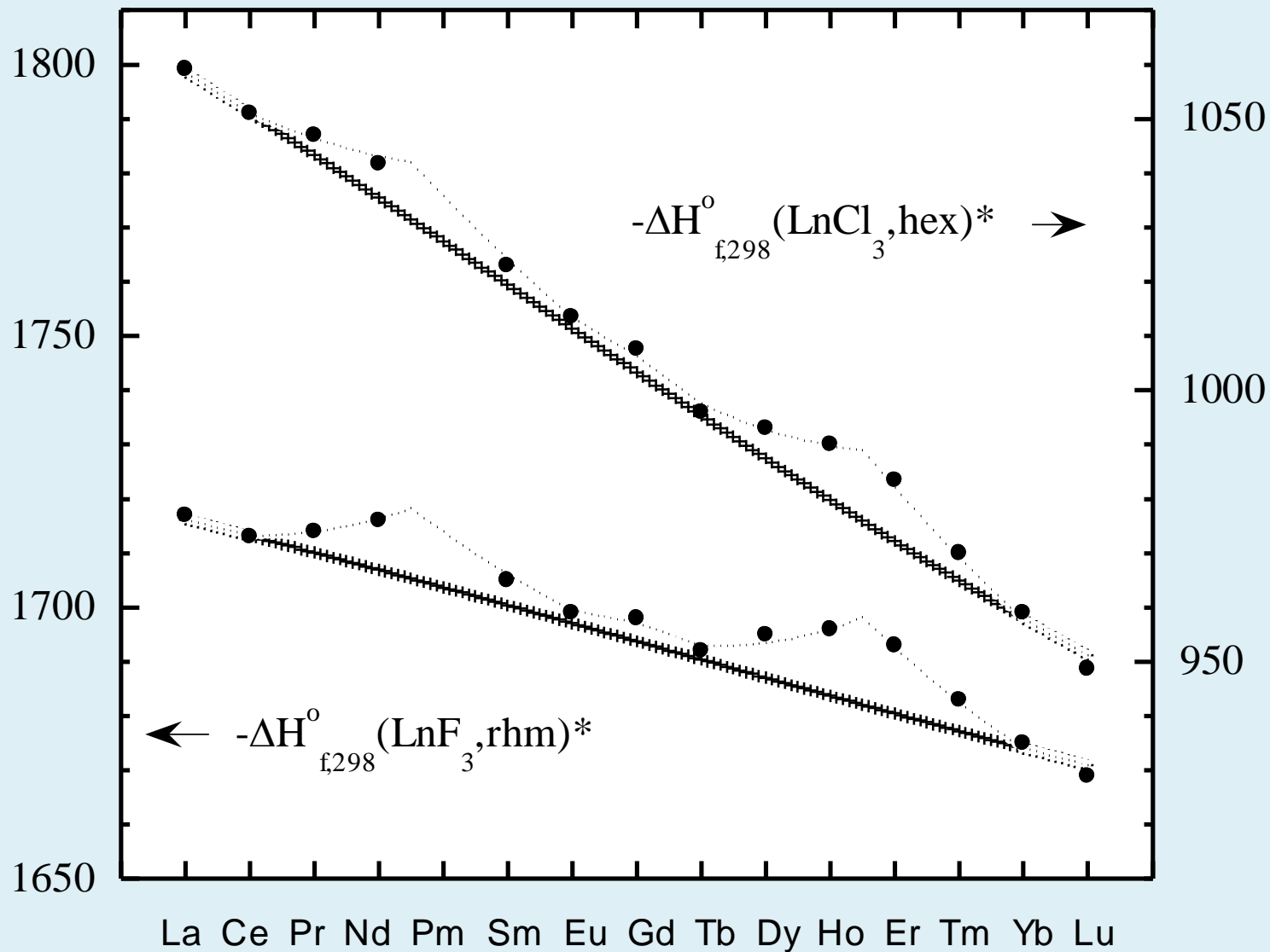
(kJ/mol)



Ln(III)金属系列の E^3 パラメータ-値が、
化合物・錯体系列に比べ異常に小さい。

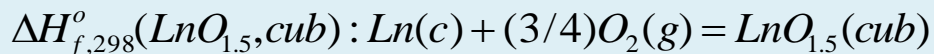
(kJ/mol)

(kJ/mol)



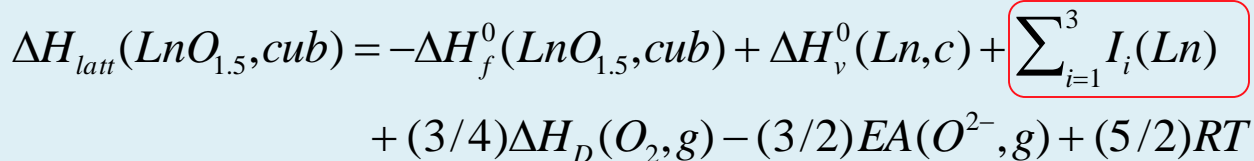
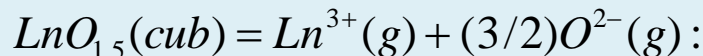
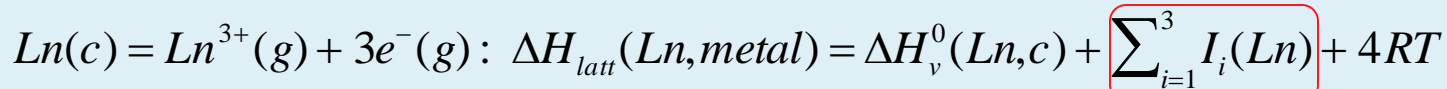
•三つの問題とその解決(Jørgensen theory も万能ではない)

1. Ln金属系列の性質が反映する $\Delta H_{f,298}^0$ はJ-K式で表現できない。



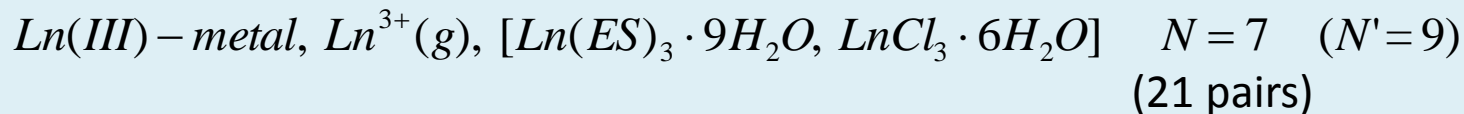
Ln(III)金属系列として扱う。ただし、4f-(5d,6s)相互作用などは J-K式で表現できないので、"異常"部分のデータを補正する。

2. 格子エンタルピーをJ-K式で表現する時、La~Pr部分が適合しない。

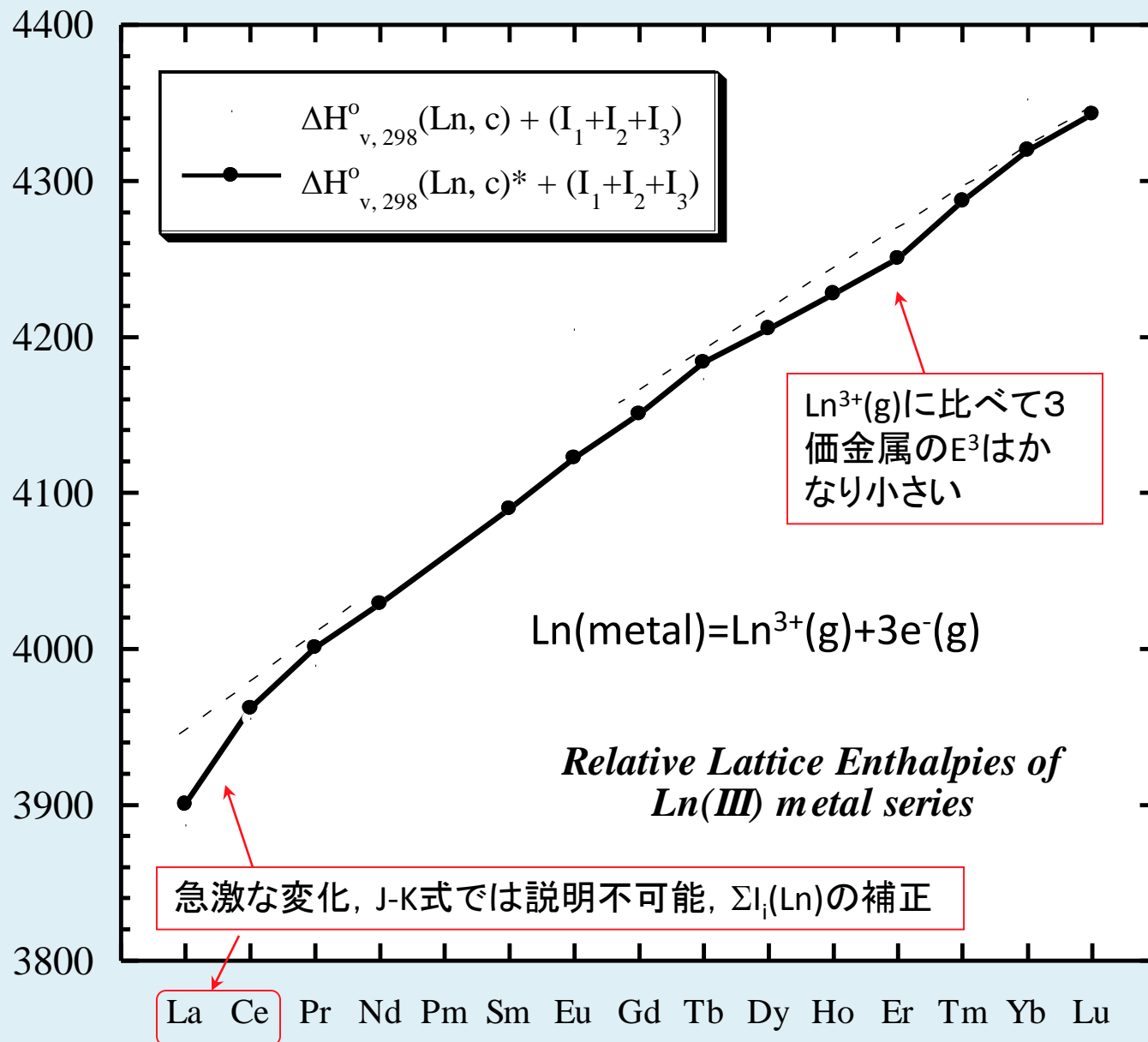


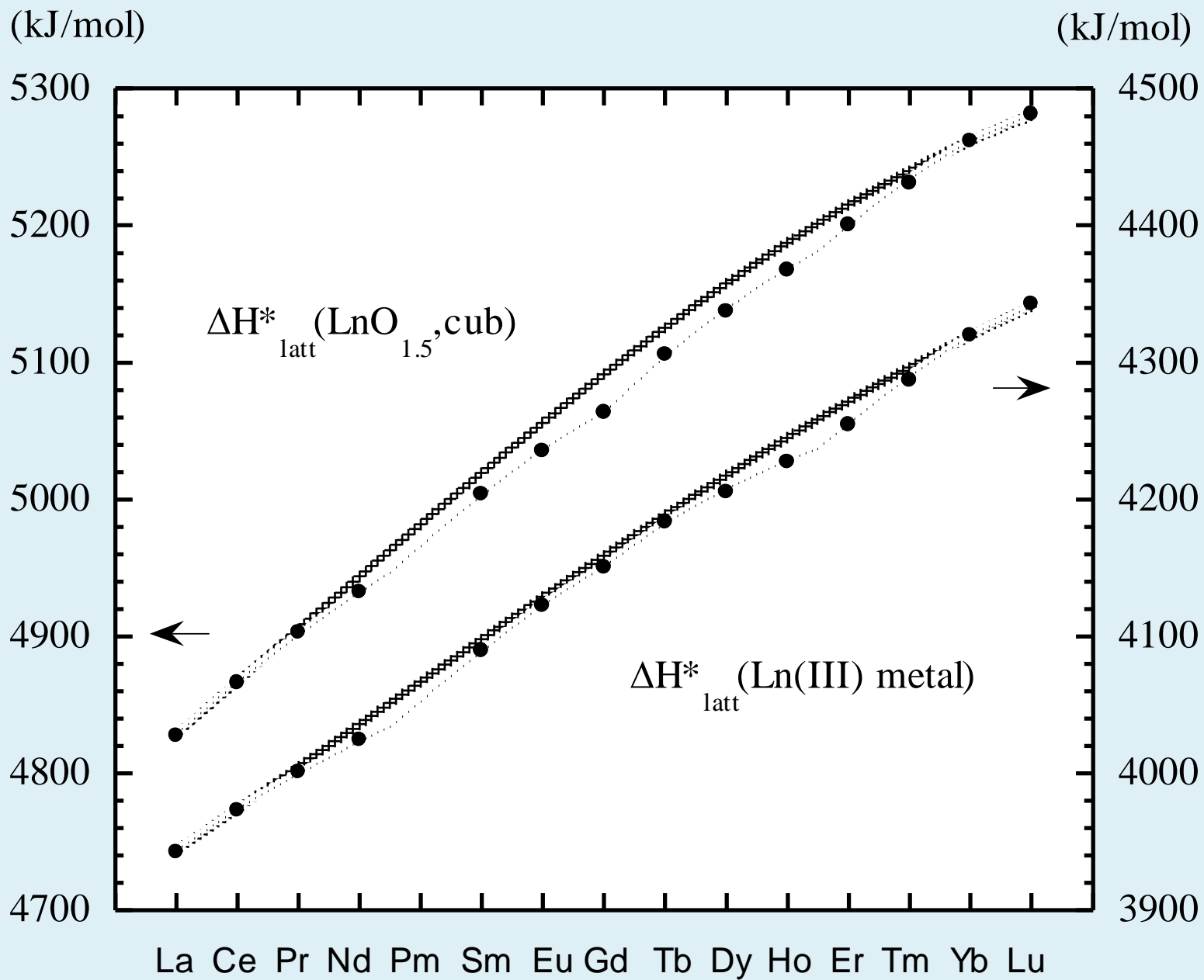
イオン化エネルギー-和のデータでLa, Ce を補正し、J-K式に適合させる

3. 多数のLn(III)化合物・錯体の $\Delta H_{f,298}^0$ を同質同形系列データに変換できるか？



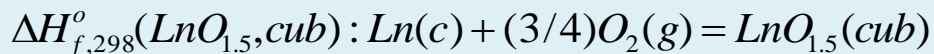
(kJ/mol)





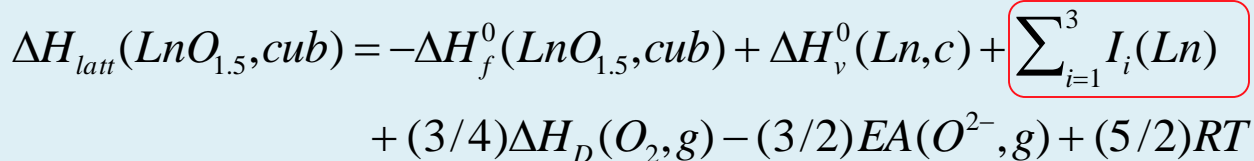
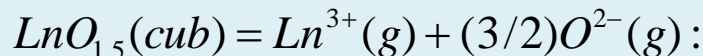
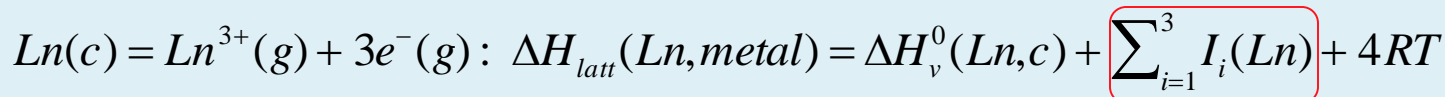
•三つの問題とその解決(Jørgensen theory も万能ではない)

1. Ln金属系列の性質が反映する $\Delta H_{f,298}^0$ はJ-K式で表現できない。



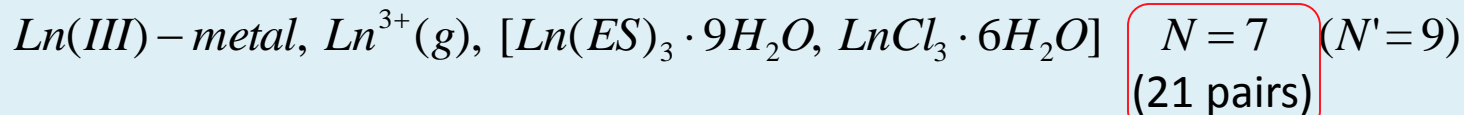
Ln(III)金属系列として扱う。ただし、4f-(5d,6s)相互作用などは J-K式で表現できないので、"異常"部分のデータを補正する。

2. 格子エンタルピーをJ-K式で表現する時、La~Pr部分が適合しない。



イオン化エネルギー-和のデータでLa, Ce を補正し、J-K式に適合させる

3. 多数のLn(III)化合物・錯体の $\Delta H_{f,298}^0$ を同質同形系列データに変換できるか？



7つのLn(III)系列のデータからRacah parameters (E^1 , E^3) の相対値を決める

$LnO_{1.5}(cub)$, $LnF_3(rhm)$, $LnCl_3(hex)$, $Ln(OH)_3(hex)$, $Ln^{3+}(octa-aq)$ ←

$Ln(III)-metal$, $Ln^{3+}(g)$ 全Ln系列で同一の配位構造が実現していないことの補正必要

<Jørgensen-Kawabe式で回帰すべき ΔH データセットの種類と数>

1. Ln(III)金属 / Ln(III)化合物・錯体

5対

Ln(III)化合物・錯体の $\Delta H_{f,298}^0$

2. $Ln^{3+}(g)$ / Ln(III)化合物・錯体・Ln(III)金属

6対

格子エンタルピー・(負の水和エンタルピー)

3. Ln(III)化合物・錯体 / Ln(III)化合物・錯体

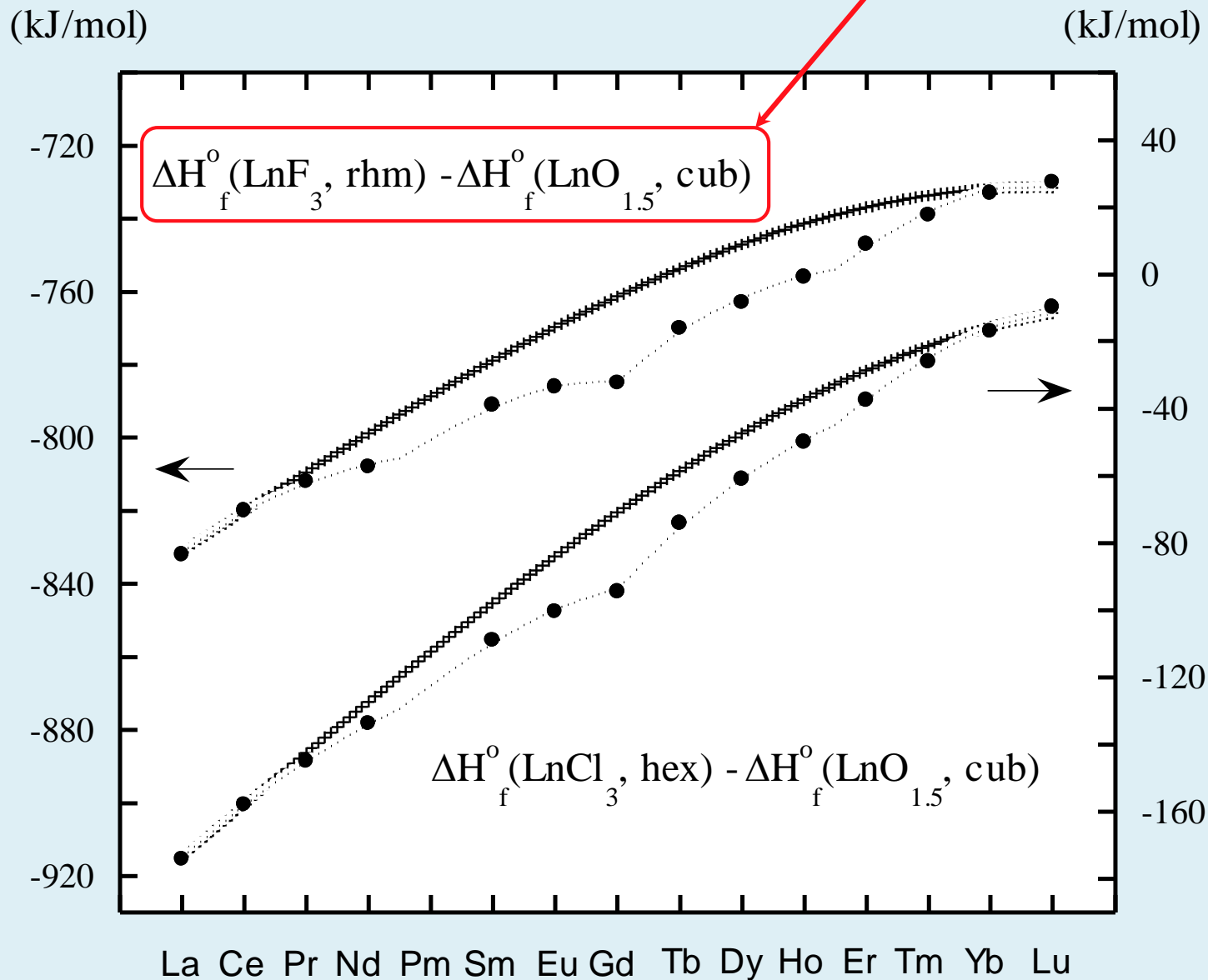
10対

Ln(III)化合物・錯体の $\Delta H_{f,298}^0$ の差

(合計21対)

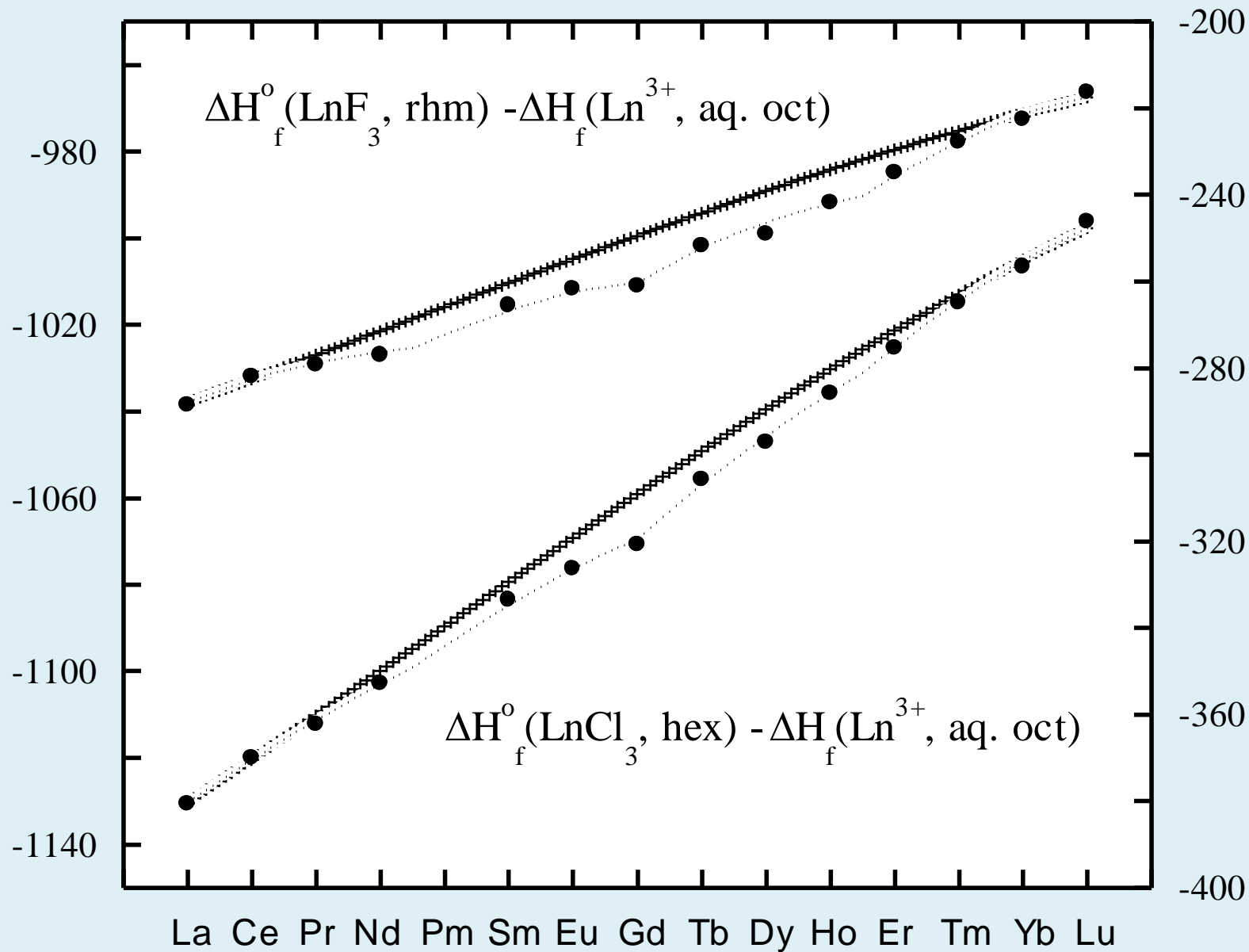
(4. Ln(III)水和化合物の溶解の ΔH データ: 補助的に使用)

$Ln(ES)_3 \cdot 9H_2O$, $LnCl_3 \cdot 6H_2O$



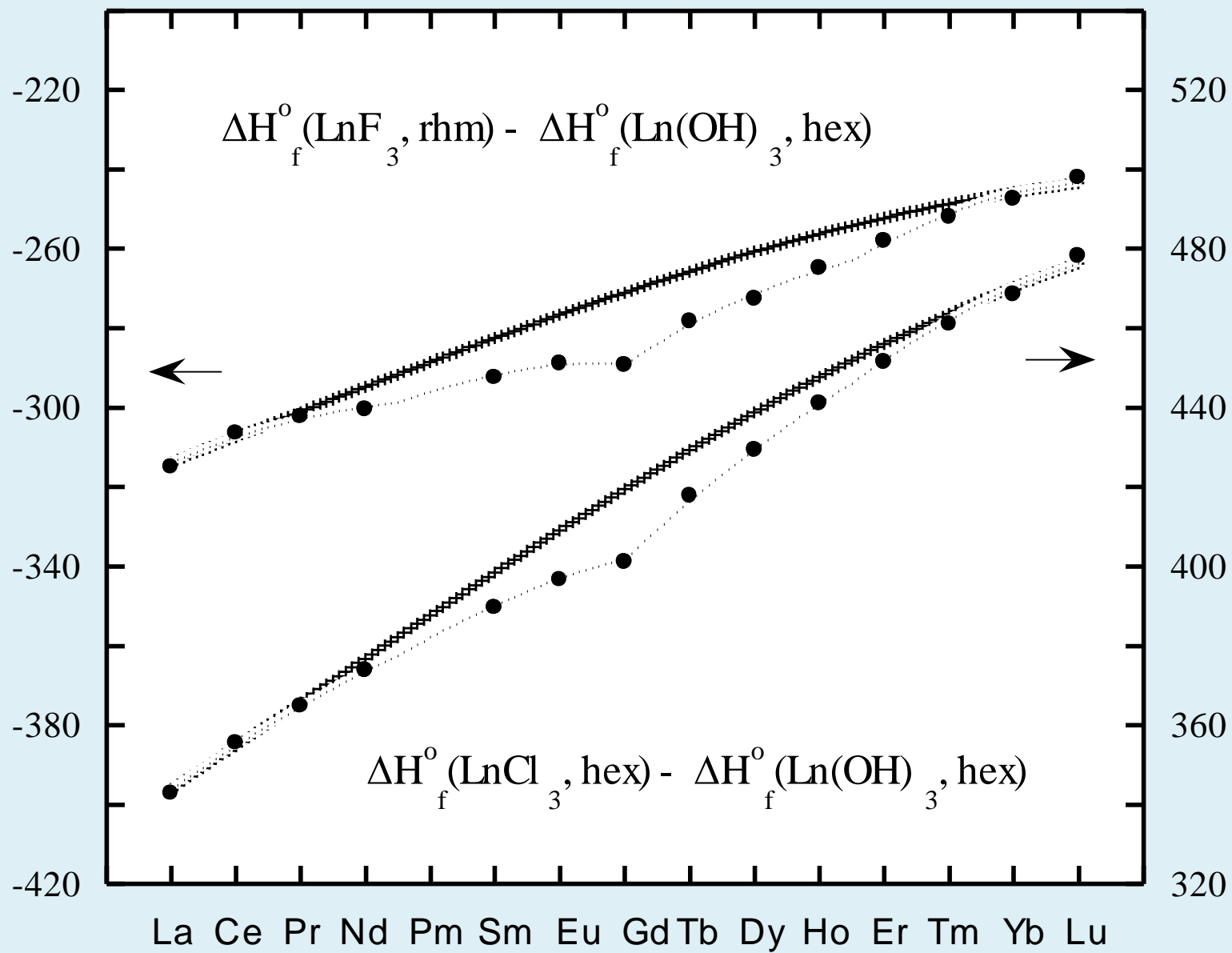
(kJ/mol)

(kJ/mol)



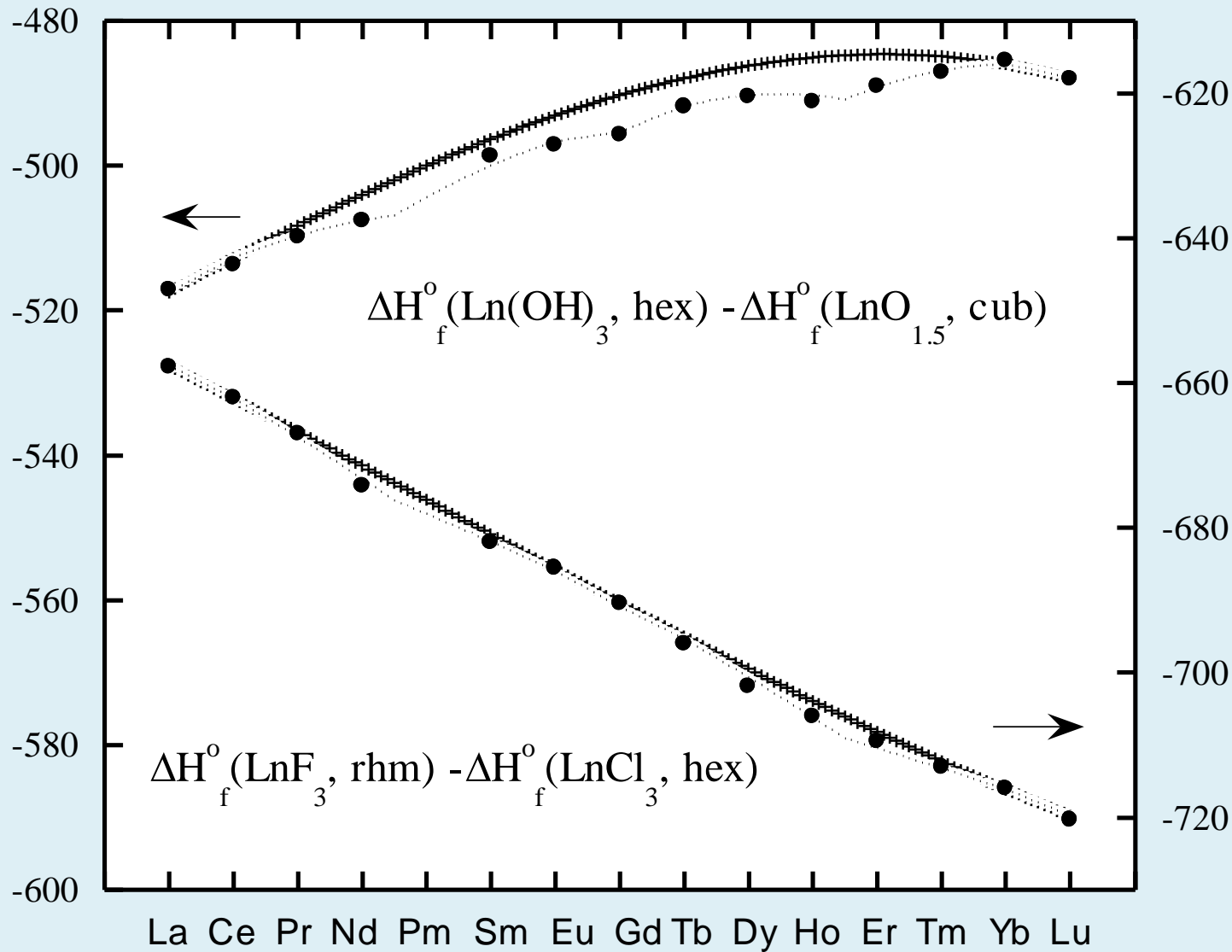
(kJ/mol)

(kJ/mol)



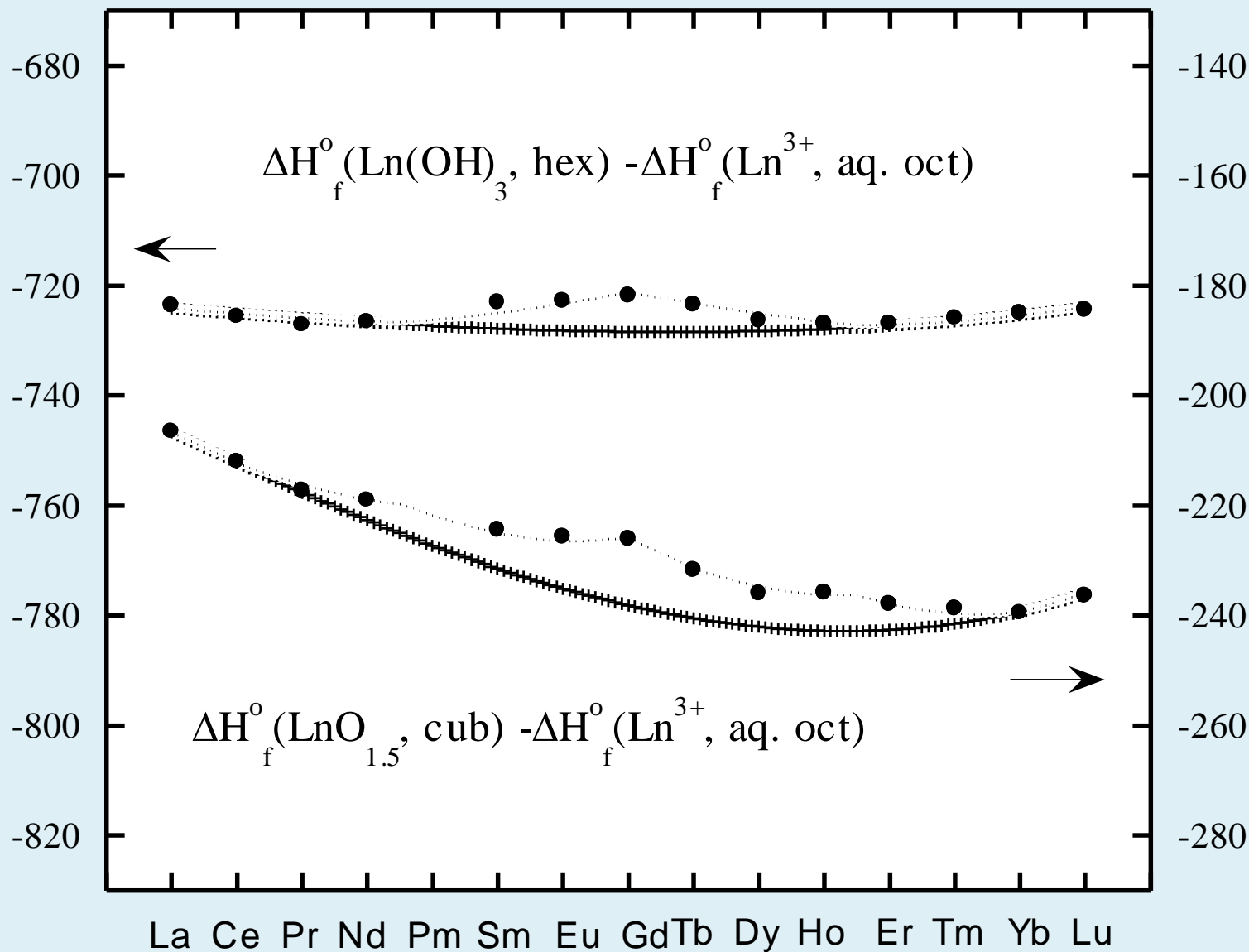
(kJ/mol)

(kJ/mol)

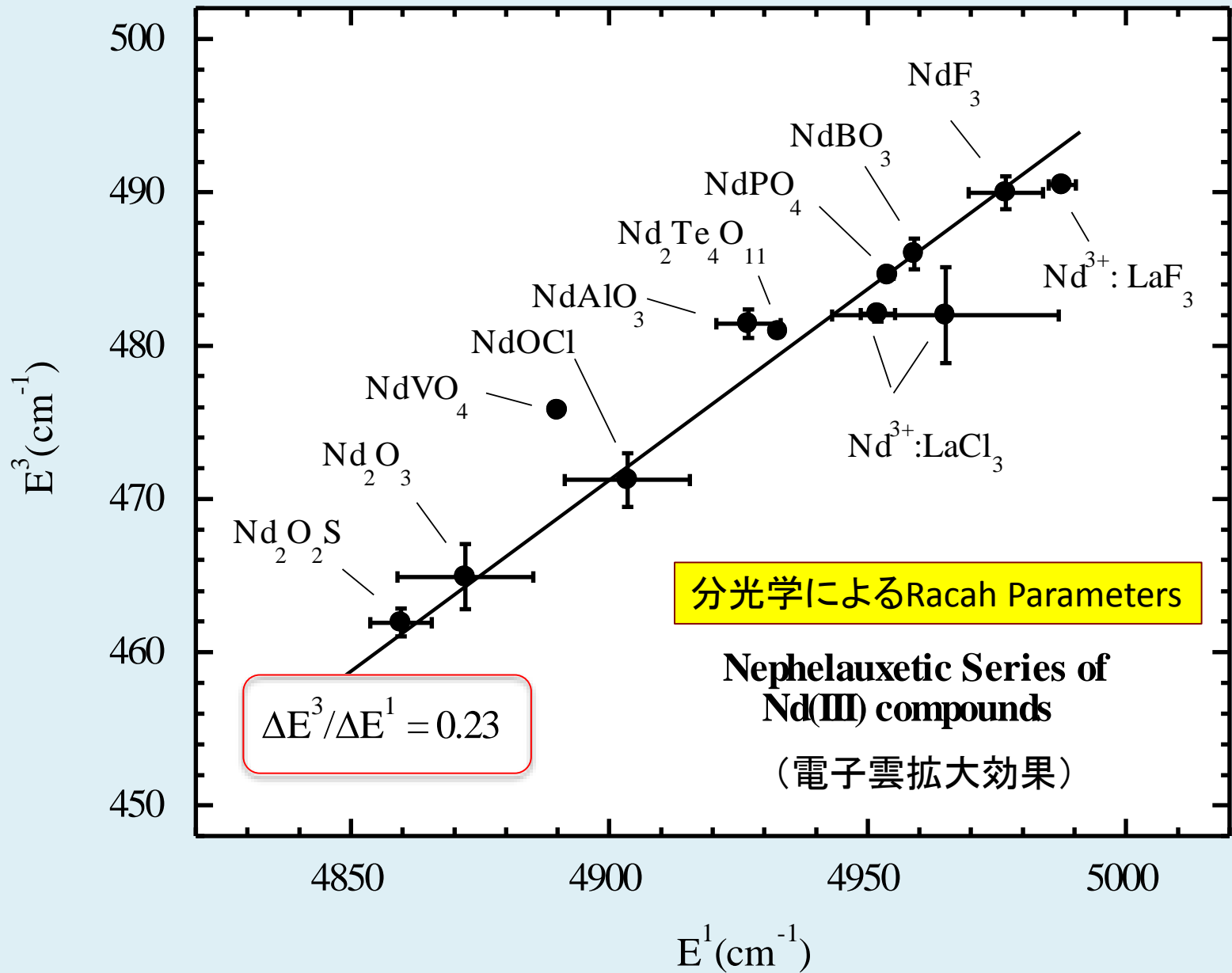


(kJ/mol)

(kJ/mol)



Kawabe and Masuda (2001) and supplemented data*.

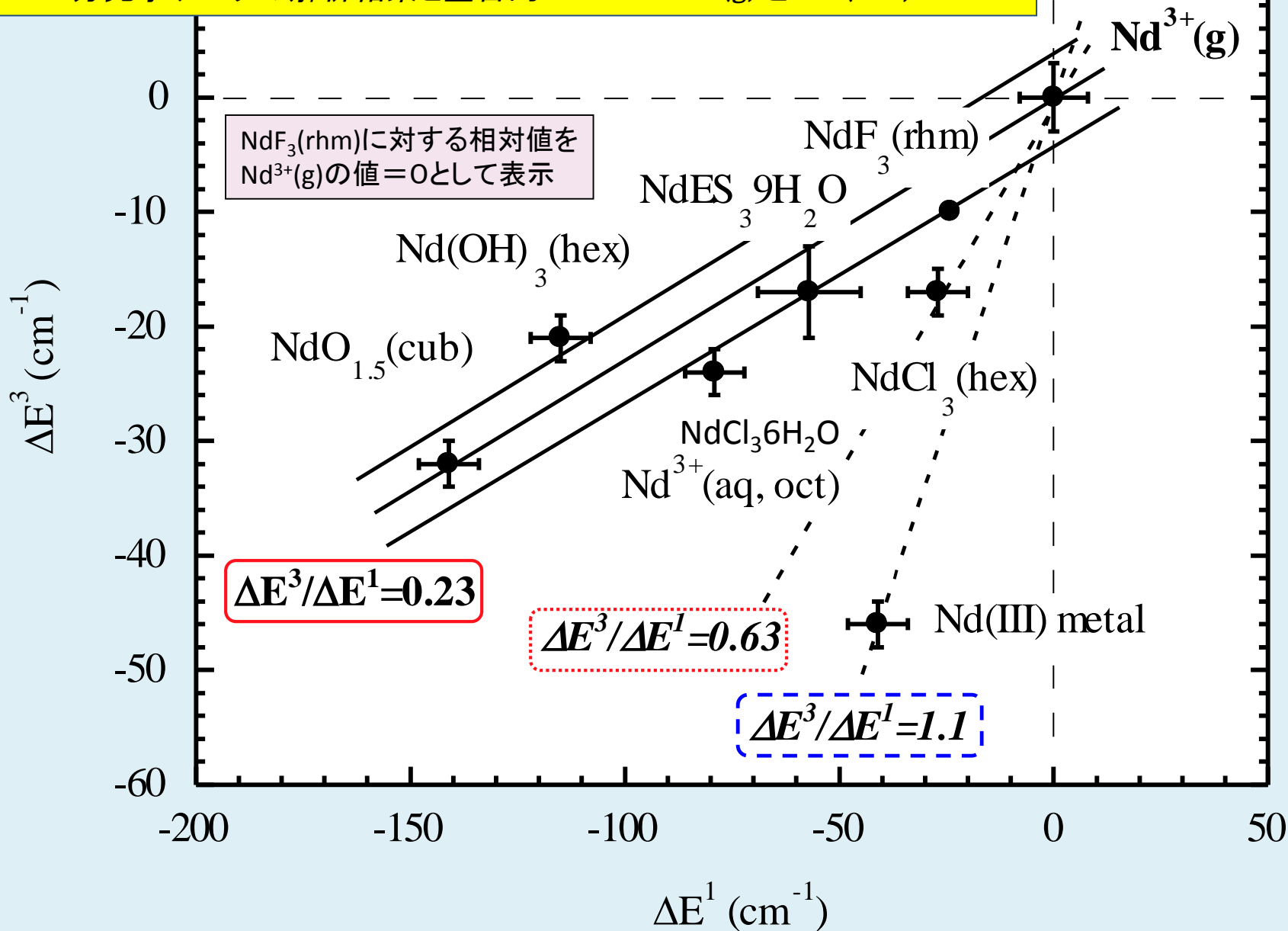


* (Caro et al., 1979 and 1981; Beury and Caro, 1990; Carnal et al., 1989).

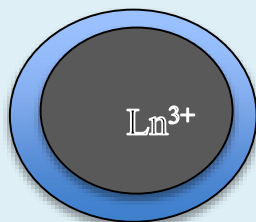
ΔHデータとJørgensen-Kawabe式から決めた電子雲拡大系列

・分光データ解析結果と整合的

・ $Ln^{3+}(g)$ と $Ln(III) metals$

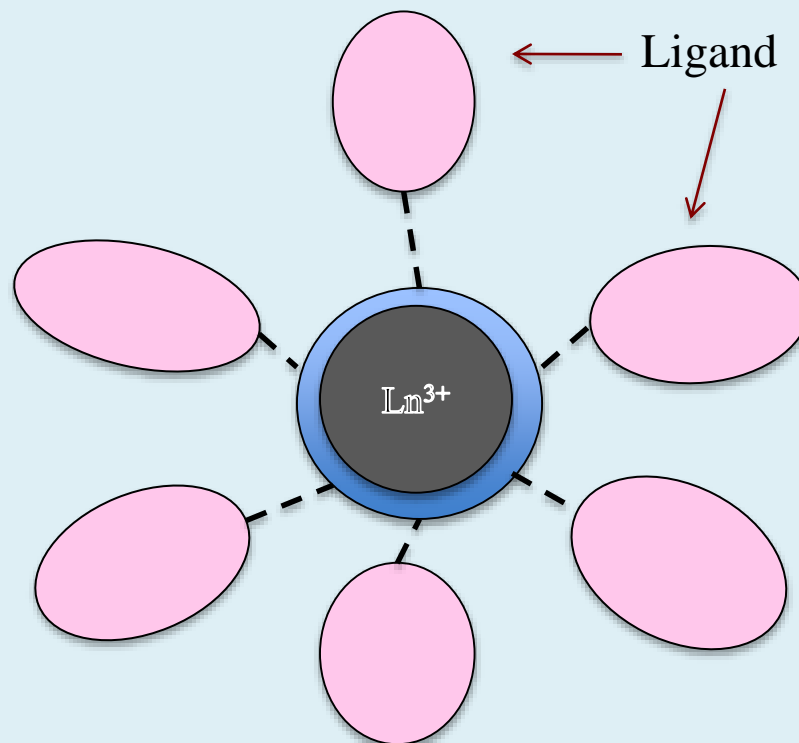


$\text{Ln}^{3+}(\text{g})$ (No ligand)



(Atomic Spectroscopy)

$\text{Ln}^{3+}-(\text{Ligand})_n$: Ln(III)-complexes or compounds



4f electronic ground-level energy by Slater-Condon-Racah Theory

$$E(4f^q) = W_C + qW_0 + (1/2)q(q-1)E_{\text{ff}}(\text{av.}) \\ + (9/13)n(S)E^1 + m(L)E^3 \\ + p(J, S, L) \zeta_{4f}$$

Free ion parameters of Racah parameters (E^1 , E^3) and ζ_{4f}
 $\text{Ln}^{3+}(\text{g}) > \text{Ln}^{3+}-(\text{Ligand})_n$
“Nephelauxetic effect”

Coordination change of Ln^{3+} across the Ln series

Ln^{3+} -ligand Bonding

Covalent bonding character
(Less ionic bonding character)

Coordination Structure of Ln^{3+}
(Isomorphous series are rare.)

4f-electron systems

$$\begin{array}{ccc} H_{\text{electron repulsion}} >> H_{\text{spin-orbit}} >> H_{\text{ligand-field}} \\ \approx 10,000 \text{ cm}^{-1} & \approx 1,000 \text{ cm}^{-1} & \approx 100 \text{ cm}^{-1} \\ \text{(Term splitting)} & \text{(J-level splitting)} & \text{(Ligand-field splitting)} \end{array}$$



Jørgensen's theory is applicable to Ln(III) species even in condensed phases, but Ln(III) species differ from those of Iron-group ions.

3d-electron systems

$$H_{\text{electron repulsion}} \geq H_{\text{ligand-field}} >> H_{\text{spin-orbit}}$$

Tanabe –Sugano Diagram (1954) (田辺-菅野 ダイアグラム)

菅野・藤森・吉田(2000) “新しい放射光の科学, 内殻励起が拓く新物質科学”, 講談社
藤森 淳(2005) “強相関物質の基礎, 原子, 分子から固体”, 内田老鶴園
etc.

Jørgensen-Kawabe式 (Kawabe, 1992 and 1999): Ln(III)配位子交換反応の熱力学量

$$\Delta Y_{obs} = \frac{q(aq + b)(q + 25) + c + (9/13)n(S)C_1(q + 25) + m(L)C_3(q + 25)}{+ p(S, L, J)C_{LS}(q + 25)^4}$$

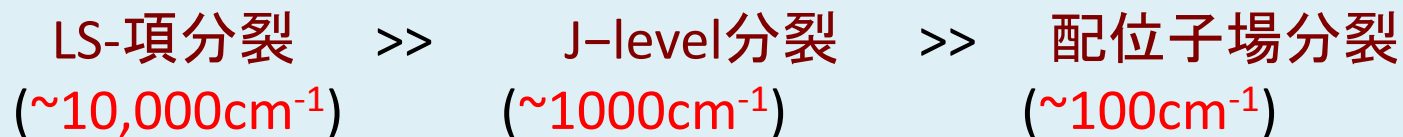
ただし. C_{LS} を含む最後の項は, $C_{LS}=0$ として, ΔH , ΔS , ΔG , $\log(\text{REE})_{\text{nor}}$ のデータに用いる.

内容 (希土類元素の地球化学)

Ln^{3+} : $[\text{Xe}](4f)^q, 2S+1L_J$ (ground level)

1. 「周期表」, イオン半径論と希土類元素
2. 幾つかの**天然物のREEパターン**は**Jørgensen-Kawabe式**で**直接表現**できる.
(Kawabe et al., 2008 and 2012; Jiao et al., 2013 and 2014)
3. Ln(III)配位子交換反応の熱力学量(実験系も天然物系)が**ランタニド四組効果**を示し, 原子分光光学のSlater-Condon-Racah 理論に対応.
(Kawabe, 1992, 1999; Kawabe and Masuda, 2001)
4. Ln(III)配位子交換反応の ΔH_r と ΔS_r は**相似な四組効果**を示す. 故に,
 $\Delta G_r (= \Delta H_r - T\Delta S_r)$ 系列変化の**四組効果**は**温度上昇と共に相殺される**傾向を持つ.
(川邊, 2005, 2012, 2014; Kawabe 2013a, b, c).

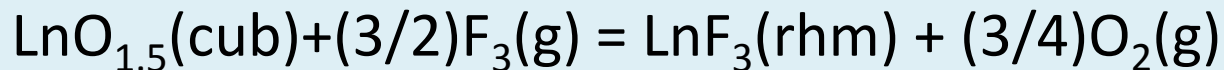
● Ln(III)化合物での4f電子エネルギー準位分裂の大小関係:



良く知られている分光学的事実

(Cone and Meltzer, 1987; 櫛田, 1991; 安達, 1996)

● Ln(III)化合物間の配位子交換反応の熱力学量, 例として,



1. 極低温ではなく, 常温以上の温度が前提なので,

$kT(T=298.15\text{K}) \rightarrow 207.23(\text{cm}^{-1})$ 配位子場分裂は元に戻して考えて良い.

2. J-レベル分裂の効果は個々のLn(III)化合物のH, Sに内在するが, Ln(III)化合物間では大きくは異ならない, 配位子交換反応の ΔH , ΔS , ΔG では, 殆ど相殺される.

3. その結果, LS項分裂項の差のみが, 配位子交換反応の ΔH , ΔS , ΔG に現れる.

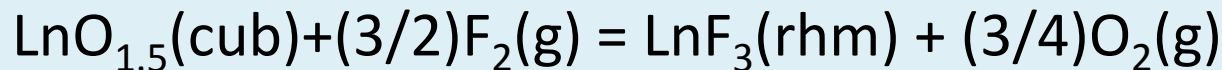
LS項分裂の差だけを問題にする

→ Jørgensen-Kawabe EQ. が有効な理由

● Gibbs-free-energy functions (GFEF) から求める $\Delta G^\circ_r(T)$

$\text{LnF}_3/\text{LnO}_{1.5}$: Racah parametersの違いが分光学的に明確.

このLn(III)配位子交換反応



に対する $\Delta G^\circ_r(T)$ を, 両系列の Gibbs-free energy function

$[G^\circ(T) - H^\circ(298)]/T$ と $\Delta H^\circ_{f,298}$ から求めることで,

- 1) この $\Delta G^\circ_r(T)$ 系列変化が広い温度範囲にわたって Jørgensen-Kawabe式で表現できる,
- 2) その $\Delta G^\circ_r(T)$ 系列変化の四組効果は, 温度増大と共に減少する,

ことを直接提示できるかも知れない! ?

(実験データのみで, 満足出来る程度に, これを示すのは容易ではない)

- Gibbs-free-energy functions(GFEF); その化合物の $G^\circ(T)$ を知るに必要な $C_p(T)$ の温度積分を全て含み. その精度は $C_p(T)$, $\Delta H(T/298)$ などの熱測定実験値の信頼性に依る.

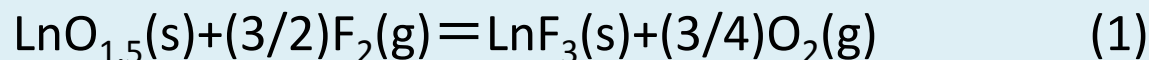
- GFEF($\text{LnO}_{1.5}$): **Robie et al. (1979)** US Geol. Surv. Bull. no.1452, pp. 456

$\text{LnO}_{1.5}$ 系列の熱膨張によるRacah parametersの増大を確認.
議論に耐えうる精度を持つ(川邊・平原, 2009).

- GFEF(LnF_3): **Chervonnyi (2012)** Handbook Phys. Chem. Rare Earths, **42**,165-484.

Robie et al. (1979) には無いが, 最近になってChervonnyi (2012)が報告. **Robie et al. (1979)での $\text{LnO}_{1.5}$ のGFEFと同程度以上の信頼性があることを確認.**

- Ln(III)配位子交換反応:



に対する $\Delta G^\circ_r(T)$ を, GFEF($\text{LnO}_{1.5}$)とGFEF(LnF_3)を用い,

$$\Delta G^\circ_r(T) = T \times \Delta \{ [G^\circ(T) - H^\circ(298)] / T \} + \Delta [\Delta H^\circ_{f,298}] \quad (2)$$

として求め, 具体的に検討する.

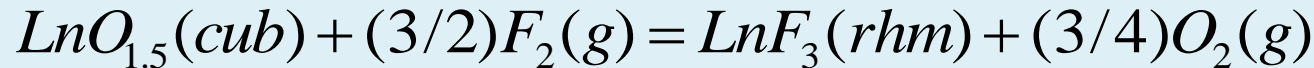
- 自明の等式

$$G_T^0 = T \times \left\{ \frac{[G_T^0 - H_{298}^0]}{T} \right\} + H_{298}^0$$

↑

GFEF(Gibbs free energy function)

- 反応の ΔG に対して



$$\Delta G_T^0 = T \times \Delta \left\{ \frac{[G_T^0 - H_{298}^0]}{T} \right\} + \Delta H_{298}^0,$$

$$\Delta H_{298}^0 = \Delta[\Delta H_{f, 298}^0]$$

$$\Delta G_r^0(T) = T \times [(GFEF)_{LnF_3} + (3/4)(GFEF)_{O_2} - (GFEF)_{LnO_{1.5}} - (3/2)(GFEF)_{F_2}]$$

$$+ \Delta H_{f, 298}^0(LnF_3) + (3/4)\Delta H_{f, 298}^0(O_2) - \Delta H_{f, 298}^0(LnO_{1.5}) - (3/2)\Delta H_{f, 298}^0(F_2)$$

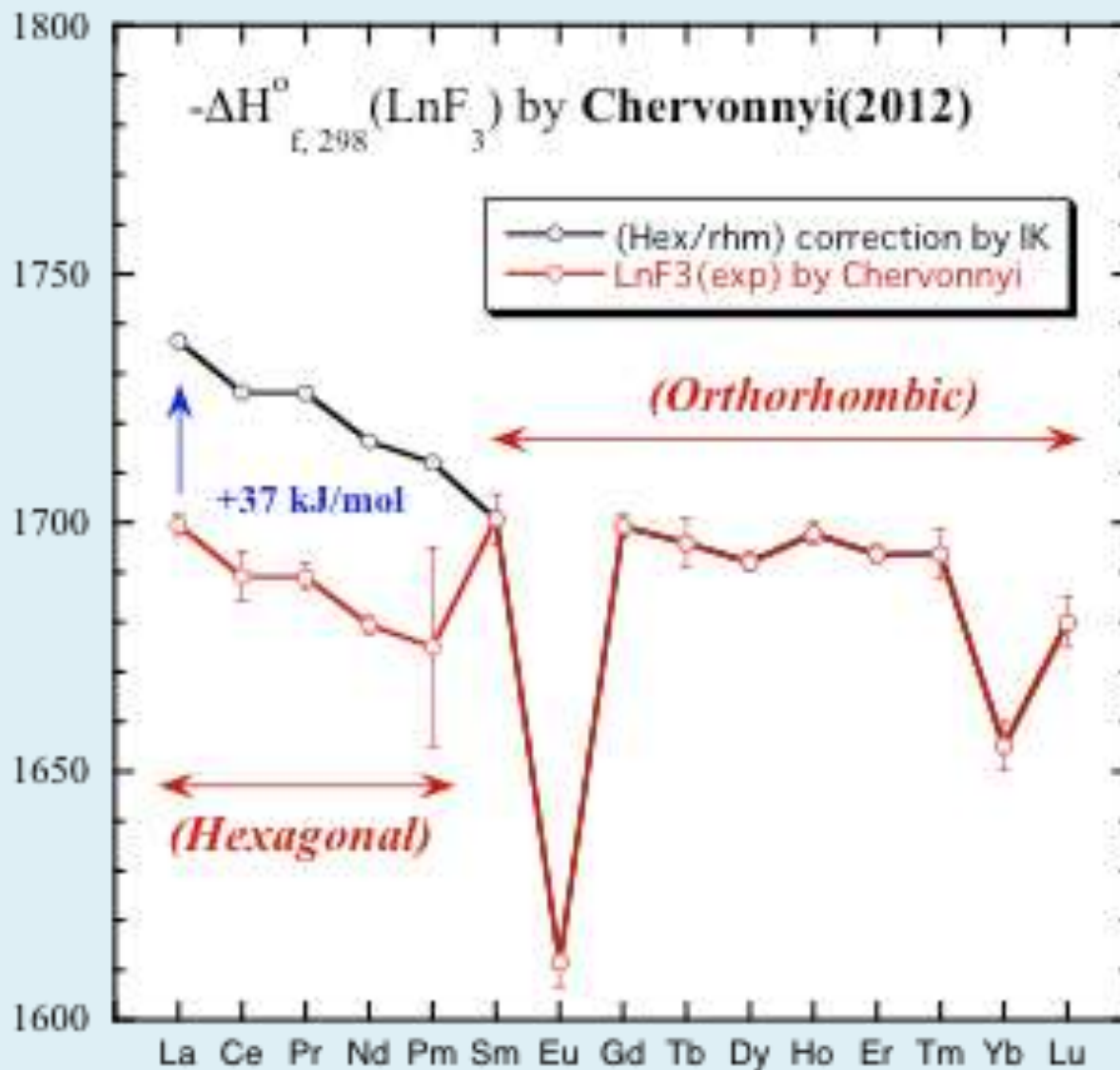
実験値
↓
実験値
↓

0
0

- もし、右辺の実験値が求めれば、GFEFの計算は不要だが、

$$\Delta G_r^0(T) = -2.303RT \log K = -2.303RT \log \left\{ (O_2)^{3/4} / (F_2)^{3/2} \right\}$$

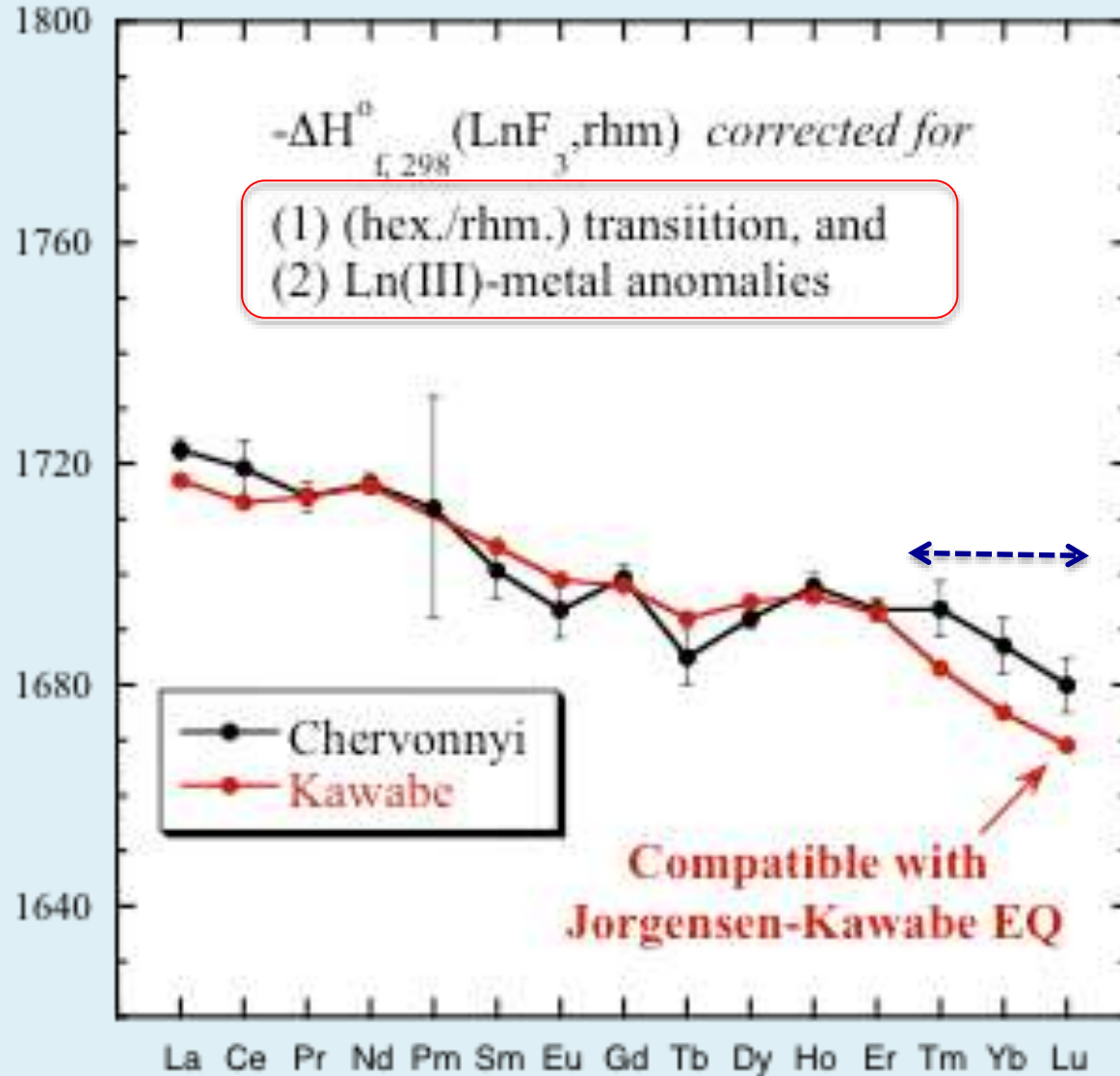
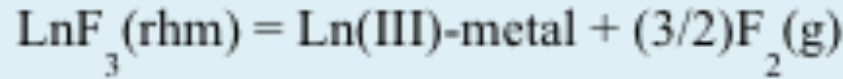
(kJ/mol) $-\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{LnF}_3, \text{rhombic})$: $\text{LnF}_3(\text{rhombic}) = \text{Ln-metal} + (3/2)\text{F}_2(\text{g})$



J-K式を使うには、軽LnF₃系列での構造変化→同質同形系列、の補正が必要

$$-\Delta H_{f, 298}^{\circ}(\text{LnF}_3, \text{rhm}):$$

(kJ/mol)



Chervonnyi(2012)の
 $\Delta H_{f, 298}(\text{LnF}_3)$ 推奨値は
 信頼できるか？

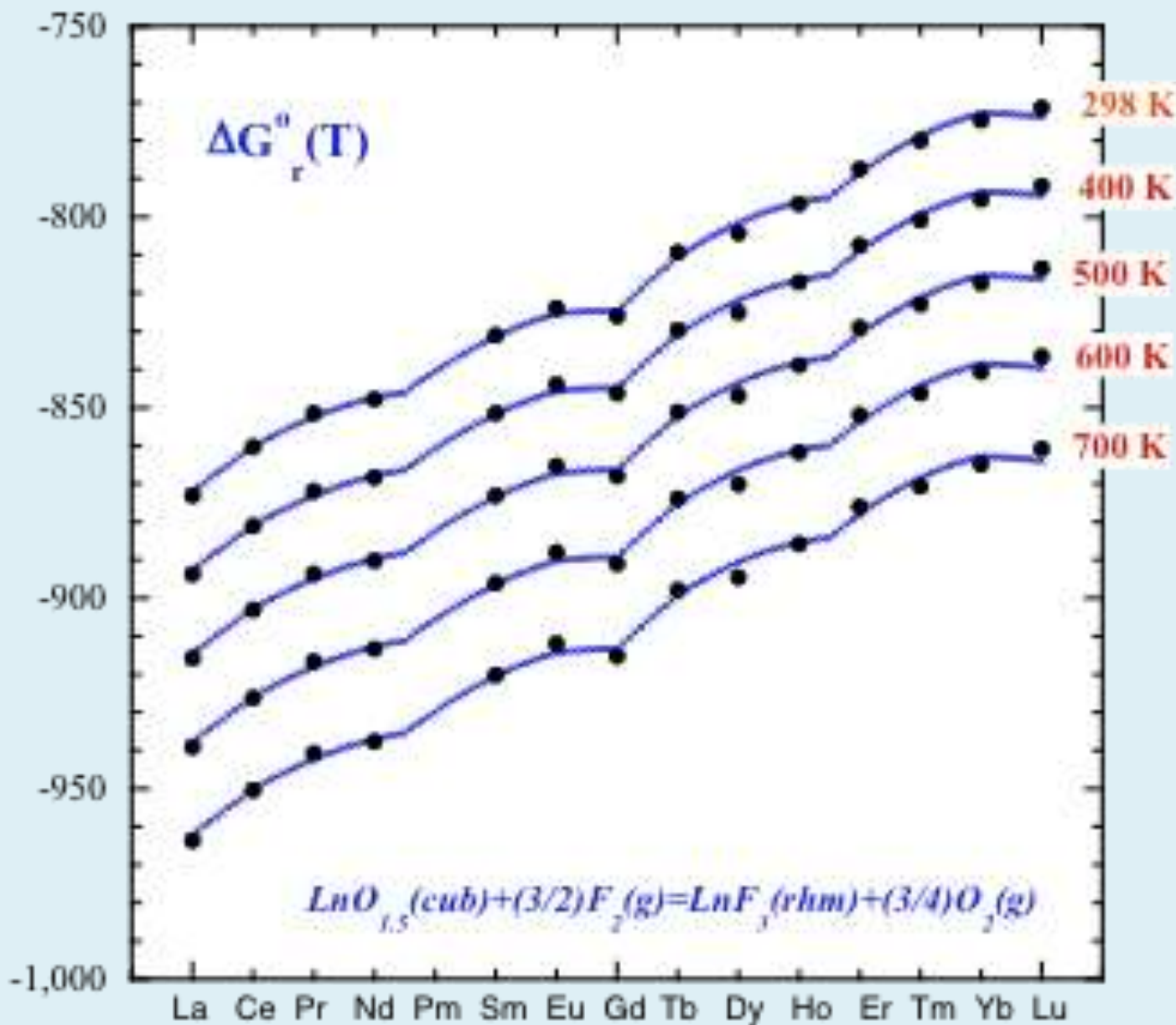
Yes, but....

↓
 Kawabe's values を採用.

Ln(III)金属異常を除去
 することにより, J-K EQで
 表現可能となる

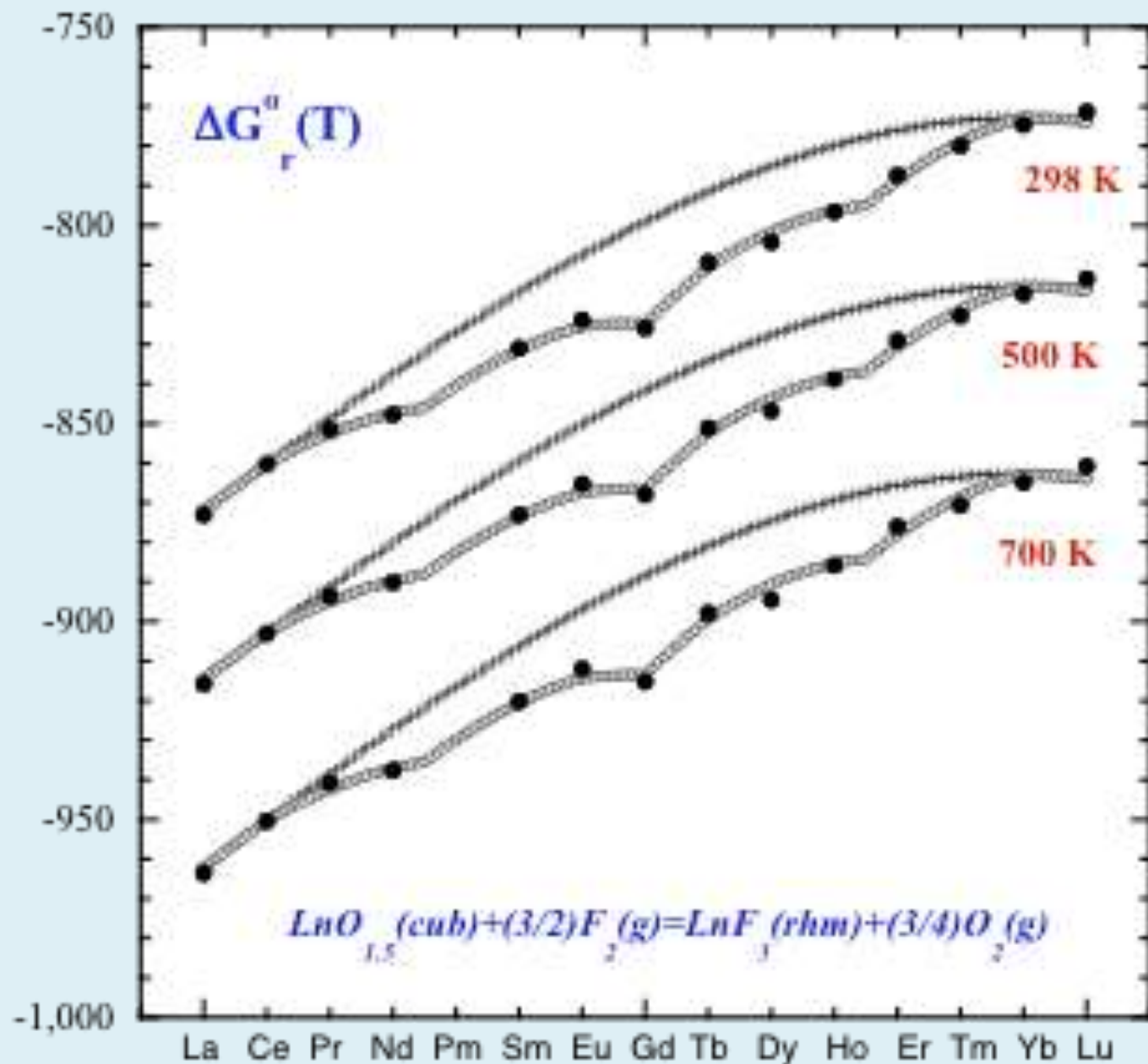
LSQ Fitting of Jorgensen-Kawabe EQ

(kJ/mol)

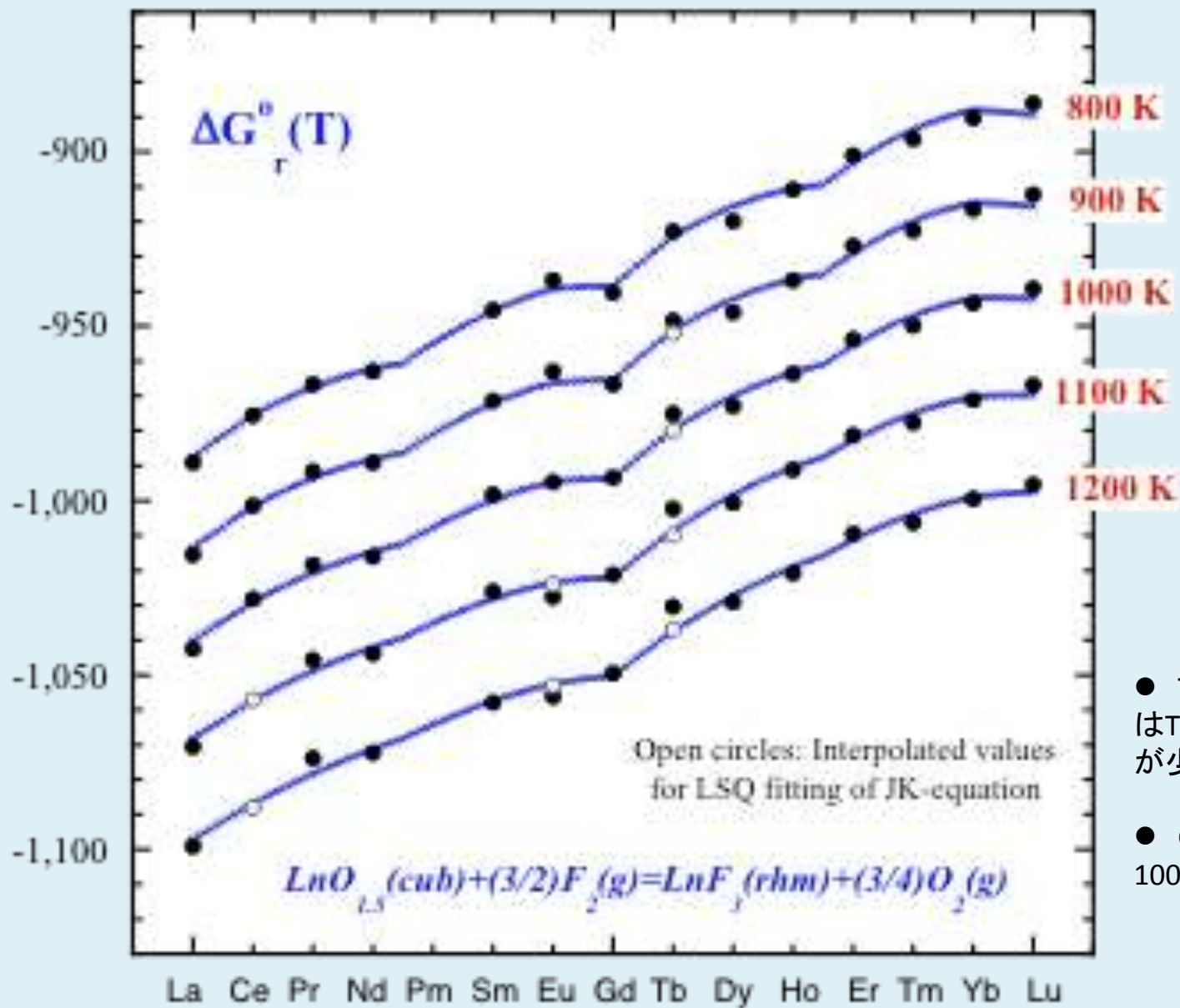


(kJ/mol)

LSQ Fitting of Jorgensen-Kawabe EQ



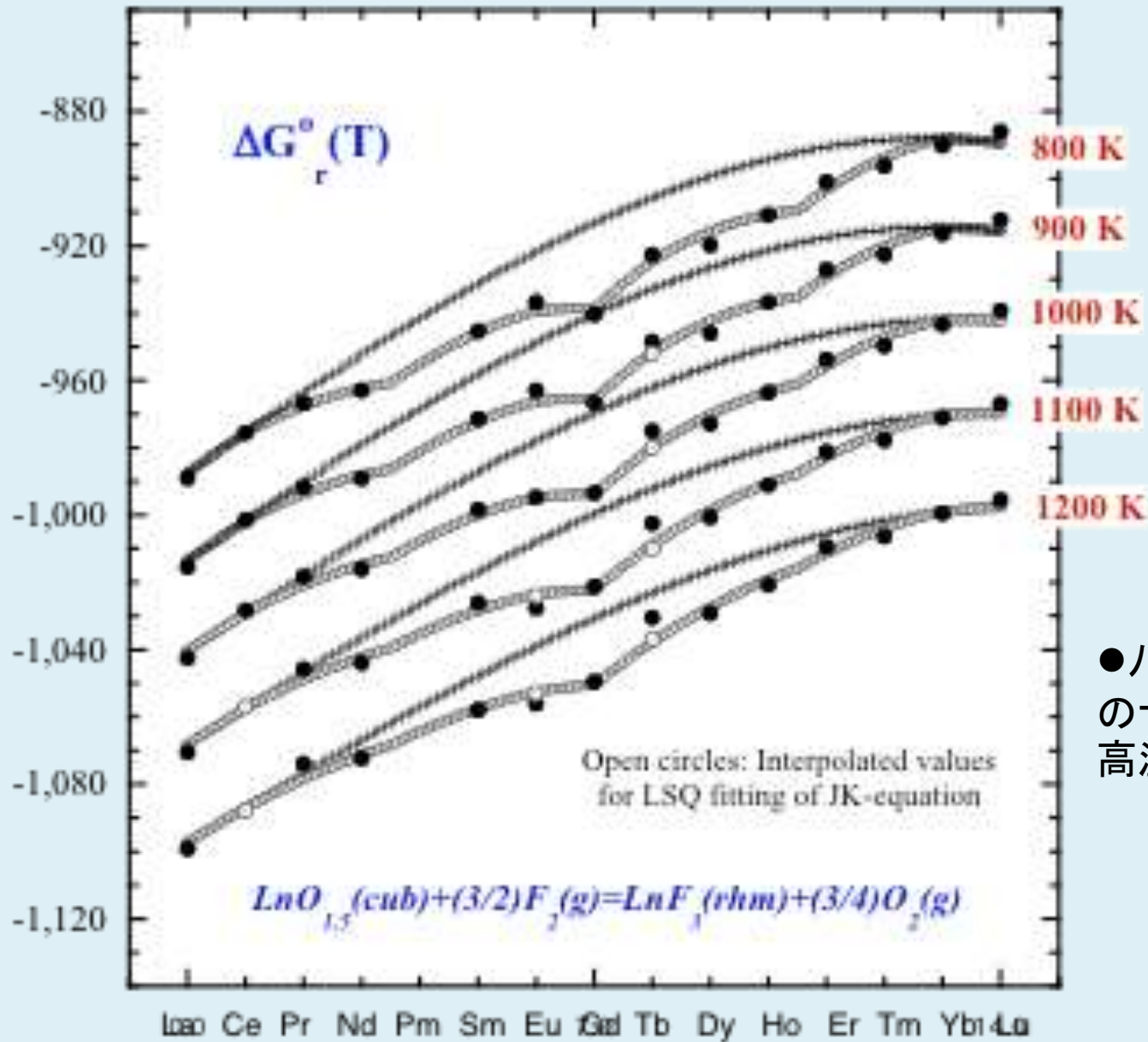
(kJ/mol) **LSQ Fitting of Jorgensen-Kawabe EQ**



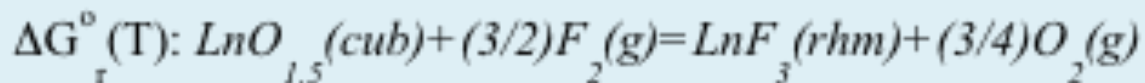
● T ≥ 900 K では Tb(Eu) のデータが少しずれる。

● Ceのデータは 1000Kまでしかない。

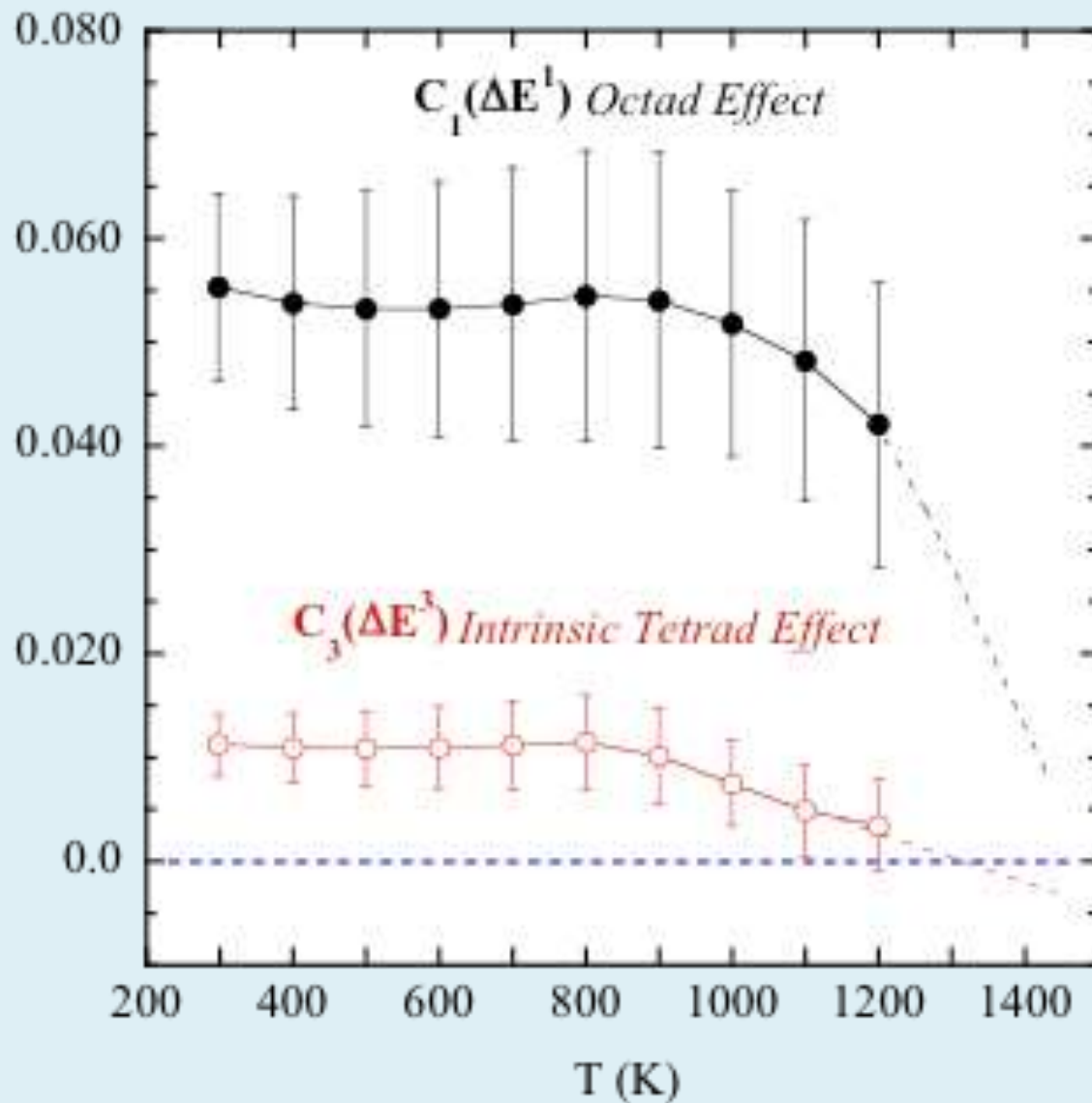
LSQ Fitting of Jorgensen-Kawabe EQ



●八組, 四組効果のサイズは, 共に, 高温で減少.



(kJ/mol/Z*)



ΔG_r[∘](T)の四組効果
は高温でゼロとなる

Jørgensen-Kawabe式 (Kawabe, 1992 and 1999):

$$\Delta Y_{obs} = \underbrace{q(aq + b)(q + 25) + c}_{\text{Smooth component}} + \underbrace{(9/13)n(S)C_1(q + 25) + m(L)C_3(q + 25)}_{\text{"Tetrad" (Octad plus tetrad) component}}$$

Smooth component
(Configuration average difference)

"Tetrad" (Octad plus tetrad) component

- 熱力学量 = 量子論の式 (Slater-Condon-Racah Theory/Jørgensen-Kawabe eq.)
298 ~ 1200K

- $$\Delta G(\text{tetrad}) = (9/13)n(S)\{C_1(\Delta H) - T \cdot C_1(\Delta S)\}(q + 25) + m(L)\{C_3(\Delta H) - T \cdot C_3(\Delta S)\}(q + 25)$$

- $$C_1(\Delta G) = C_1(\Delta H) - T \cdot C_1(\Delta S)$$

- $$C_3(\Delta G) = C_3(\Delta H) - T \cdot C_3(\Delta S)$$

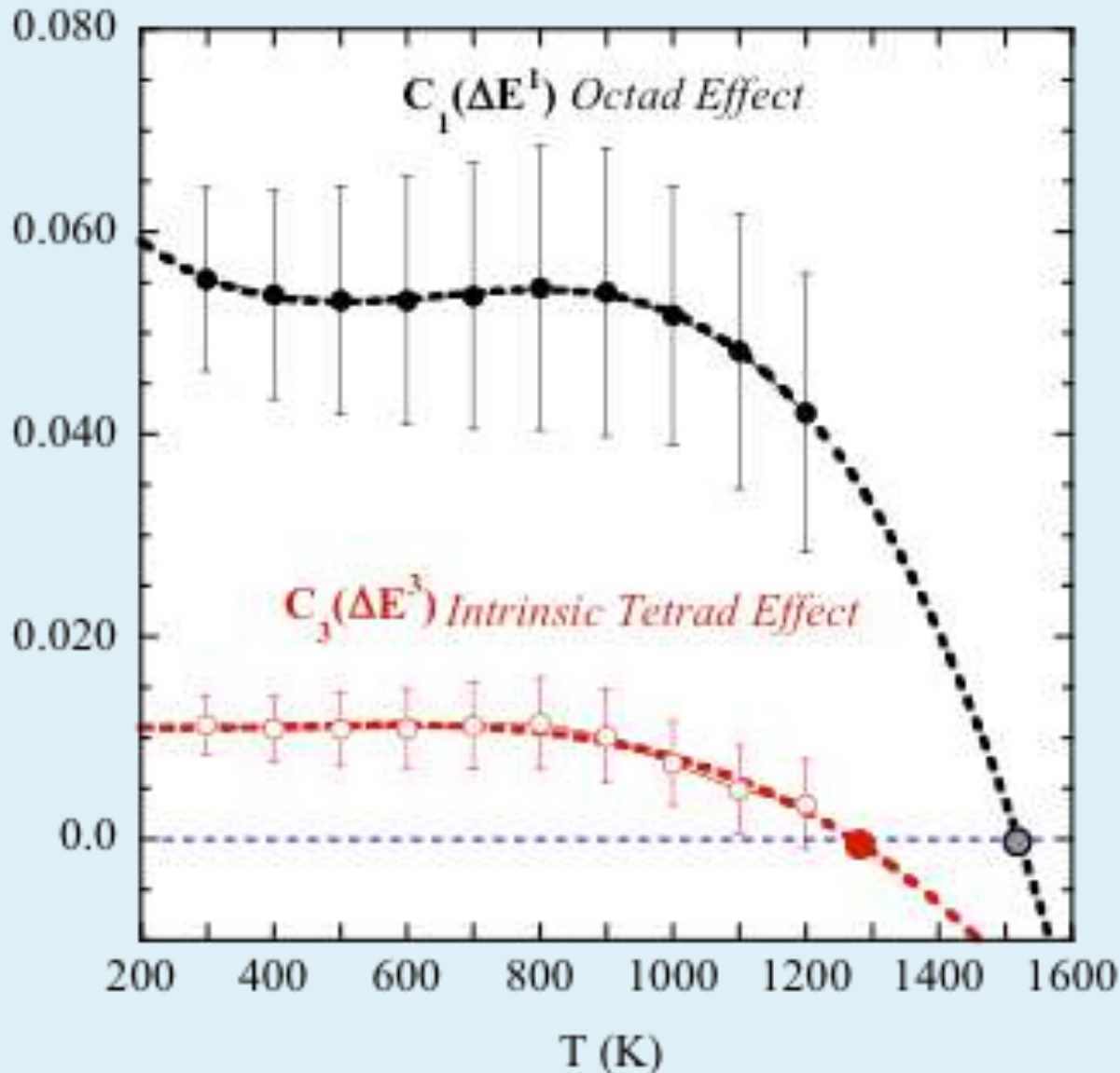
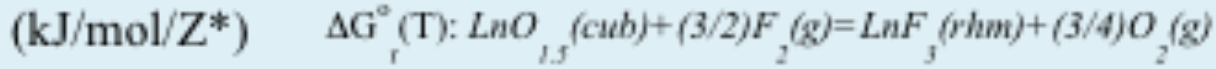
$C_{1,3}(\Delta H) > 0$, $C_{1,3}(\Delta S) > 0$ for the $\text{LnF}_3/\text{LnO}_{1.5}$ pair

$C_{1,3}(\Delta G) > 0$ (low T), $C_{1,3}(\Delta G) \approx 0$ (T_κ), $C_{1,3}(\Delta G) < 0$ (high T)
Enthalpy-control → (polarity change) → **Entropy-control**

$$C_1(\Delta S)/C_1(\Delta H) = \kappa_1 = 10^{-4} - 10^{-3} (1/K)$$

$$C_3(\Delta S)/C_3(\Delta H) = \kappa_3 \approx \kappa_1$$

Polynomial Fit : n=3



$$C_i(T) = C_i(\Delta H) - T \times C_i(\Delta S)$$

$$C_i(\Delta H) = A + BT + CT^2$$

$$C_i(\Delta S) = D + ET + FT^2$$



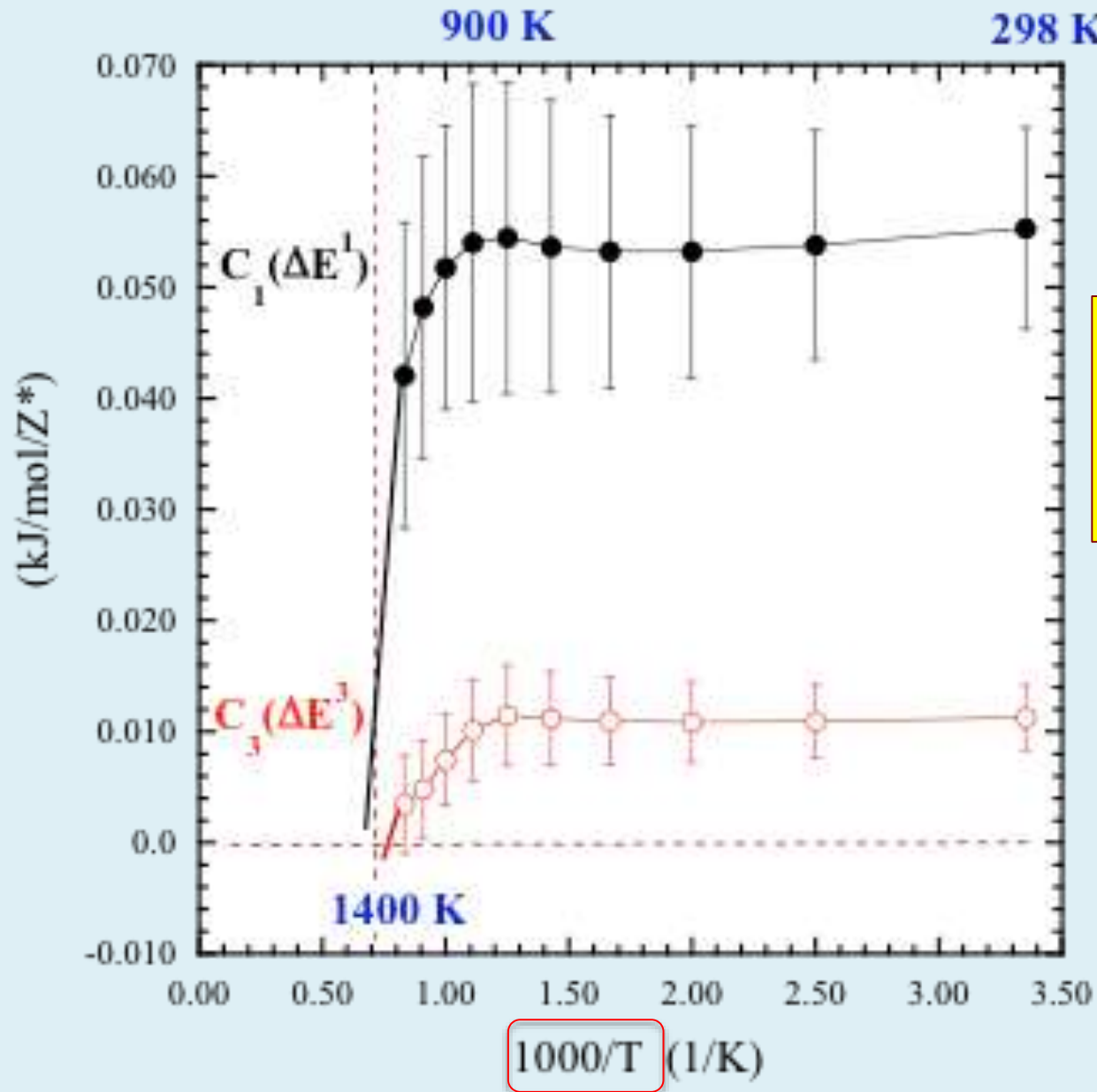
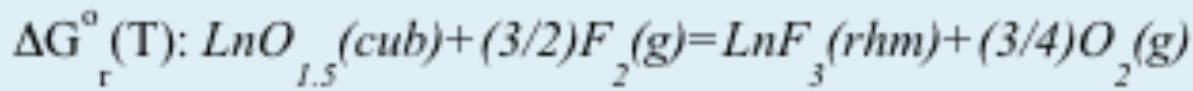
$$C_i(T) = A + (B-D)T + (C-E)T^2 - FT^3$$

Convex \rightarrow Concave
 上に凸 \rightarrow 下に凸
 (M型) \rightarrow (W型)

1270 K
 1520 K

$T_K \approx 1400 \pm 100$

(K)



1000/T プロット:
 $\Delta G_r(\text{tetrad})=0$ となる
 温度を簡単に直接
 推定する方法

$$\Delta G_r(\text{tetrad}) = \Delta H_r(\text{tetrad}) - T\Delta S_r(\text{tetrad})$$

$$\Delta S_r(\text{tetrad})/\Delta H_r(\text{tetrad}) = \kappa$$

Possibly approximately constant : $(0.2\sim 3)\times 10^{-3}$ (1/K)

常に一定ではないが、変動範囲は狭

い



$$\Delta G_r(\text{tetrad}) = (1 - \kappa T)\Delta H_r(\text{tetrad})$$

Chapter 217

**OPTICAL STUDIES OF NON-METALLIC COMPOUNDS
UNDER PRESSURE**

Thomas TRÖSTER

Universität Paderborn, FB 6 / Physik, 33095 Paderborn, Germany

Contents

List of symbols and abbreviations	515	4.6.1. Multiple sites/glasses	555
1. Introduction	516	4.6.2. Phase transitions	556
2. High pressure technique	517	5. Intensities and lifetimes of f-f transitions	559
3. Survey of experimental data	520	5.1. General considerations	559
4. Energy levels	520	5.2. Absorption studies	562
4.1. Theoretical background	520	5.3. Luminescence studies	562
4.2. Line shifts	527	5.3.1. Influence of $4f^{N-1}5d^1$ configurations	563
4.3. Nephelauxetic effect	529	5.3.2. Influence of charge transfer states	567
4.4. Crystal-field splittings	535	5.3.3. Energy transfer processes in insulators	572
4.4.1. Crystal-field parameters	535	5.3.4. Energy transfer processes in semiconductors	577
4.4.2. Local distortions	540	6. Electron-phonon interaction	580
4.4.3. Superposition model	541	7. Conclusions	582
4.4.4. Ab initio calculations	545	Acknowledgement	583
4.4.5. Correlation crystal fields	547	References	583
4.4.6. Excited states	548		
4.5. Pressure sensors	552		
4.6. Structural probes	555		

Tröster, T. (2003)

Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, vol. 33.

Nephelauxetic effect:

*Compression by
external pressures*

Pressure-induced nephelauxetic effect (压力誘起電子雲擴大効果)

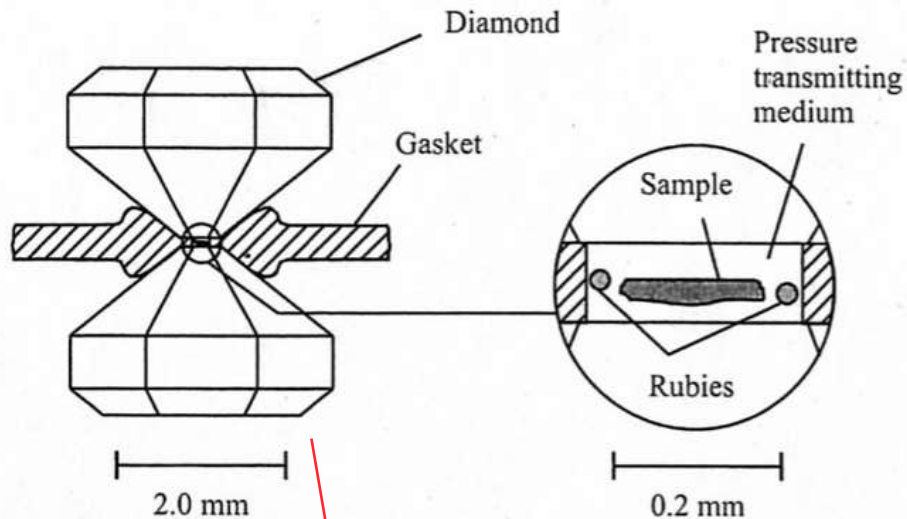
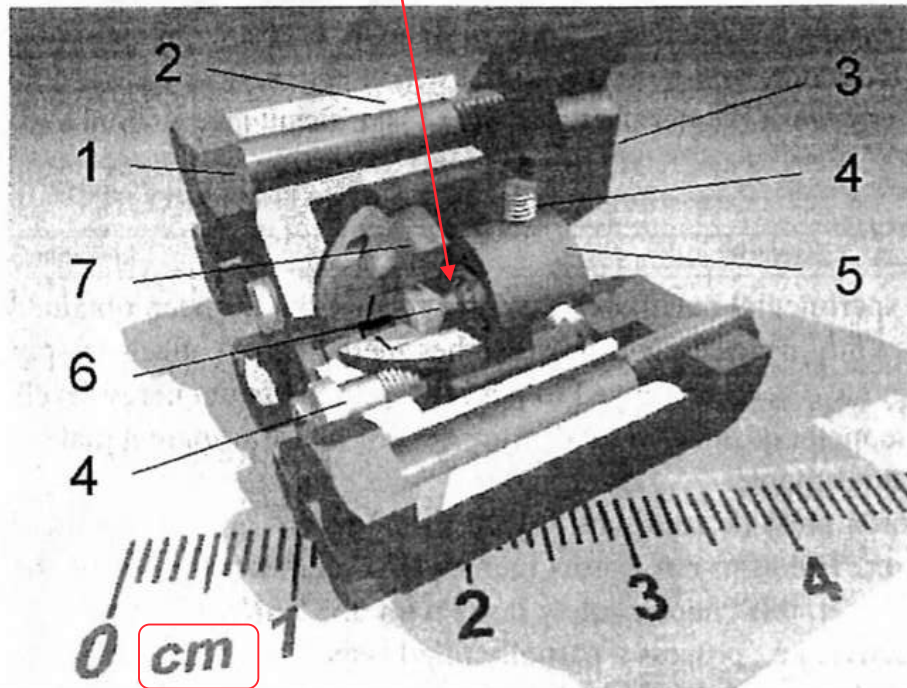


Fig. 1. Principle of the pressure generating method with opposite diamond anvils. The enlargement on the right side shows the central hole of the gasket filled with rubies, a sample, and a pressure transmitting medium.



Diamond Anvil Cell
 Pressure: ~ 35 GPa
 at room and low
 temperatures

Fig. 2. Intersection of a miniature diamond anvil cell (from Michael (2000)). The pressure range extends up to 35 GPa at room as well as at low temperatures. 1 – Screws for pressure generation, 2 – cell body, 3 – piston, 4 – adjustment screws, 5 – diamond support, 6 – diamond, 7 – tilting diamond mount hemisphere.

圧力をかけるとRacah parameters が減少する

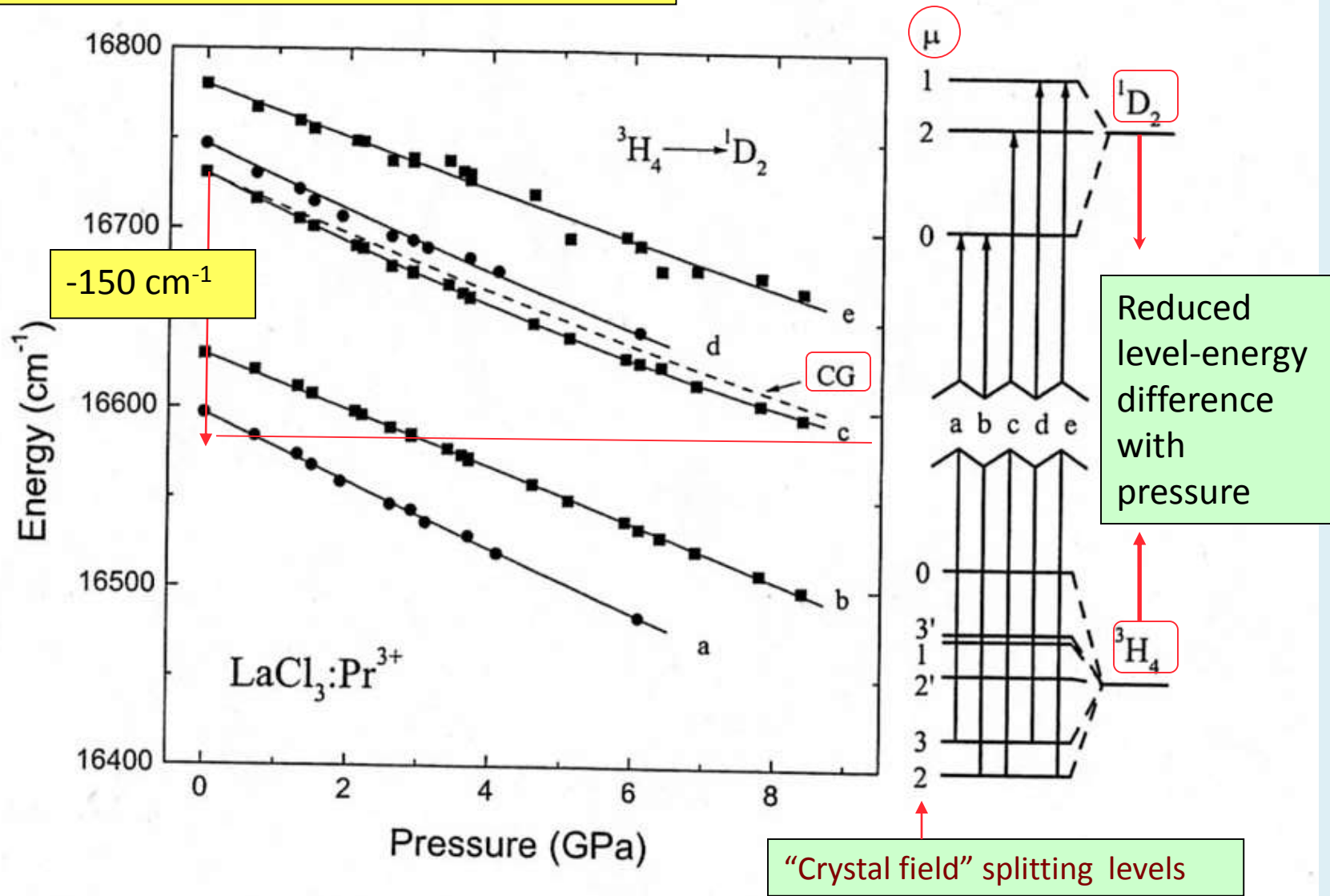


Fig. 3. Shift of the excitation line peaks of $\text{LaCl}_3:\text{Pr}^{3+}$ under pressure at 20 K. The assignment of the lines can be gathered from the level diagram on the right side. CG denotes the center of gravity of the 1D_2 multiplet.

Racah parameters reduced with increasing pressure

Table 3
Relative changes $\Delta P/P$ of free-ion parameters (in %) for Nd^{3+} , Pr^{3+} (Tröster et al., 1993) and U^{3+} (Tröster et al., 1995) in different hosts up to a pressure of 8 GPa

Parameter	$\text{LaCl}_3:\text{Nd}^{3+}$	NdCl_3	$\text{LaCl}_3:\text{Pr}^{3+}$	PrCl_3	$\text{LaCl}_3:\text{U}^{3+}$
$\Delta F^2/F^2$	-0.7(1)	-0.7(1)	-1.1(1)	-2.0(4)	-6.6(8)
$\Delta F^4/F^4$	-0.3(2)	-0.4(2)	-0.8(2)	-0.2(15)	-5.3(14)
$\Delta F^6/F^6$	-0.4(1)	-0.3(1)	-0.9(2)	-3.9(17)	-3.2(19)
$\Delta \zeta/\zeta$	-0.4(1)	-0.3(1)	-0.4(1)	-0.5(1)	-1.0(7)

F^k : Slater integrals ($k=0, 2, 4, 6$), ζ : **Spin-orbit interaction parameter**

E^k : Racah parameter ($k=0, 2, 4, 6$) is **a linear combination of Slater integrals**

$$\Delta E^1 = -21.9 \text{ cm}^{-1}, \Delta E^3 = -4.07 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta E^3 / \Delta E^1 = 0.19, \Delta \zeta / \Delta E^1 = 0.16$$

$$\Delta E^3 / \Delta E^1 = 0.23, \Delta \zeta / \Delta E^1 = 0.17:$$

Nephelauxetic series from various Nd(III) compounds at normal pressure by Caro's group

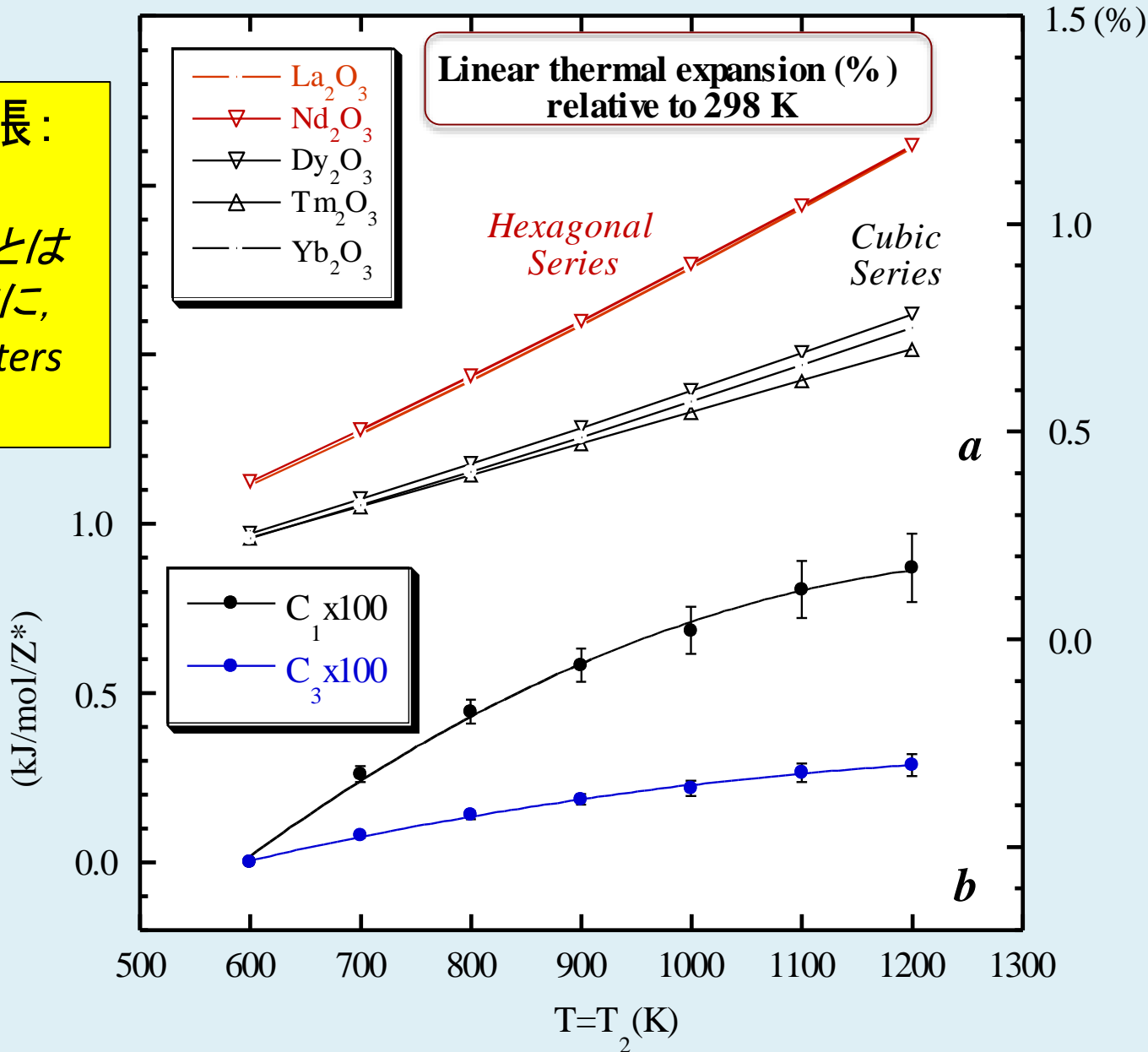
Pressure-induced nephelauxetic effect is possibly the same as that seen in Ln(III) compounds with different ligands at normal pressure!

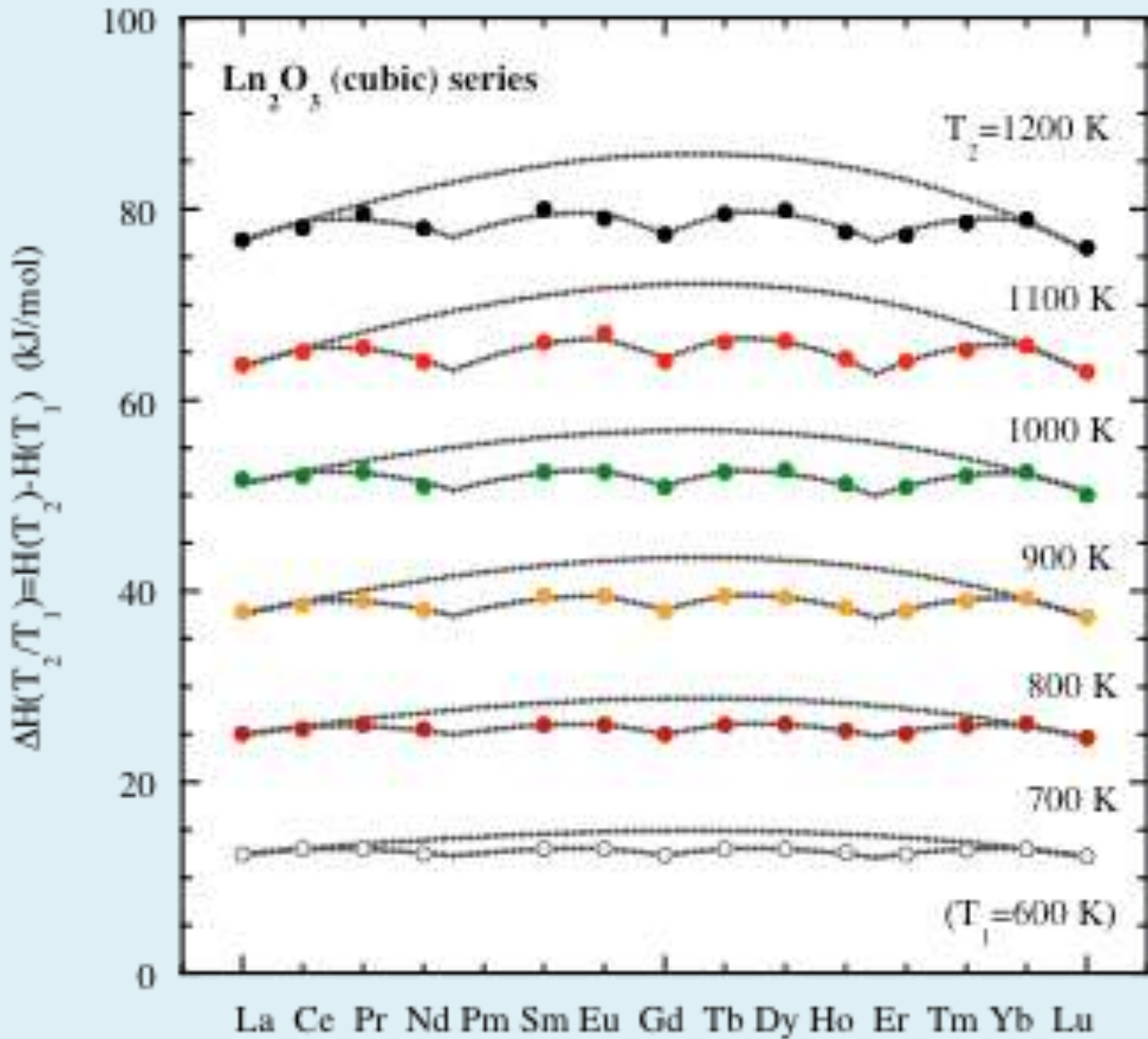
Ln₂O₃の熱膨張:

熱膨張は, 加圧とは反対の現象. 故に, Racah parameters は増大する! ?

$$\Delta E^1 = C_1(q+25)$$

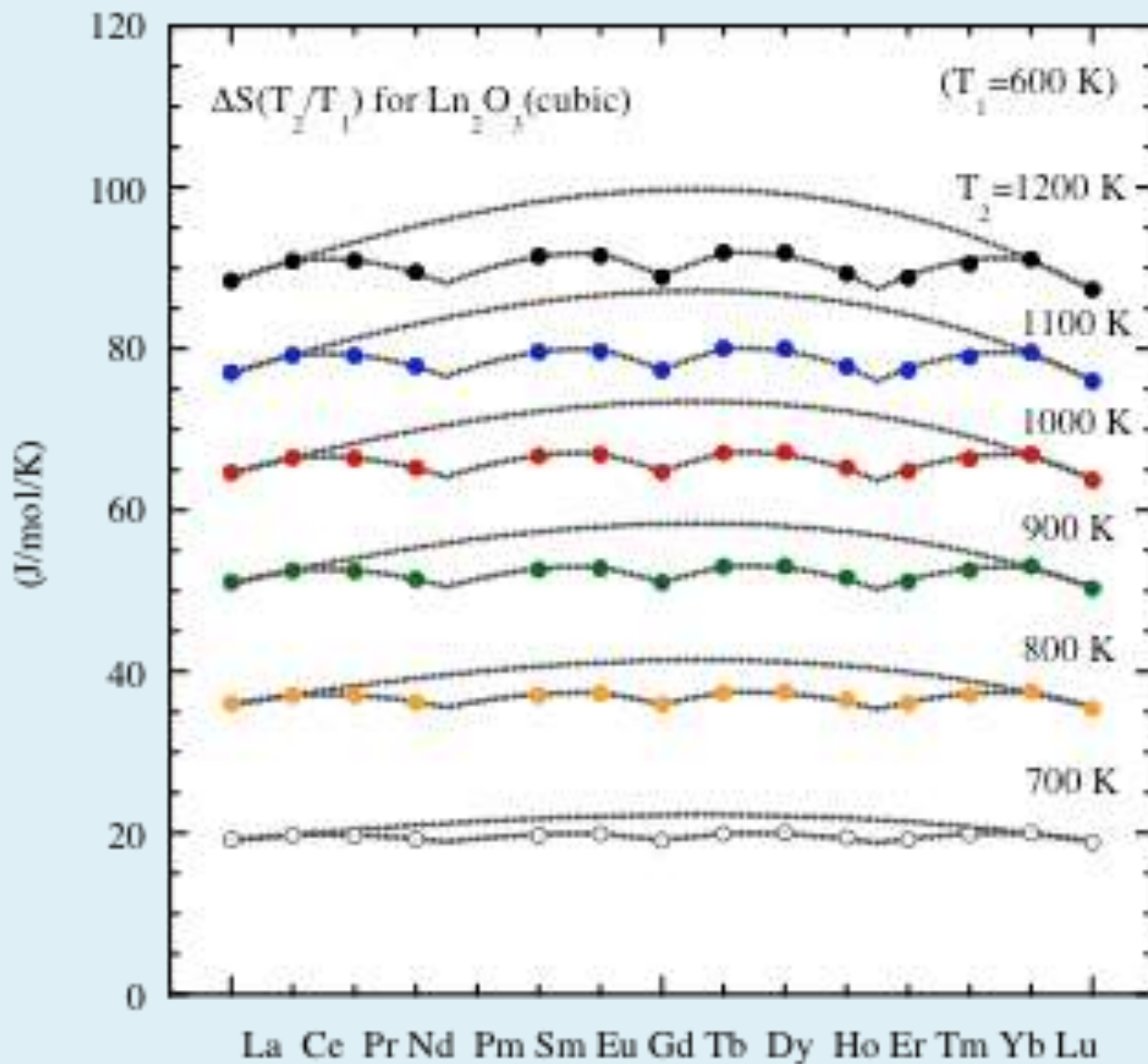
$$\Delta E^3 = C_3(q+25)$$



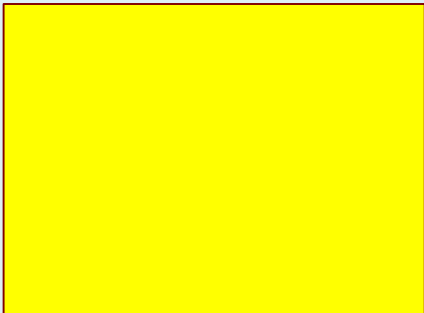


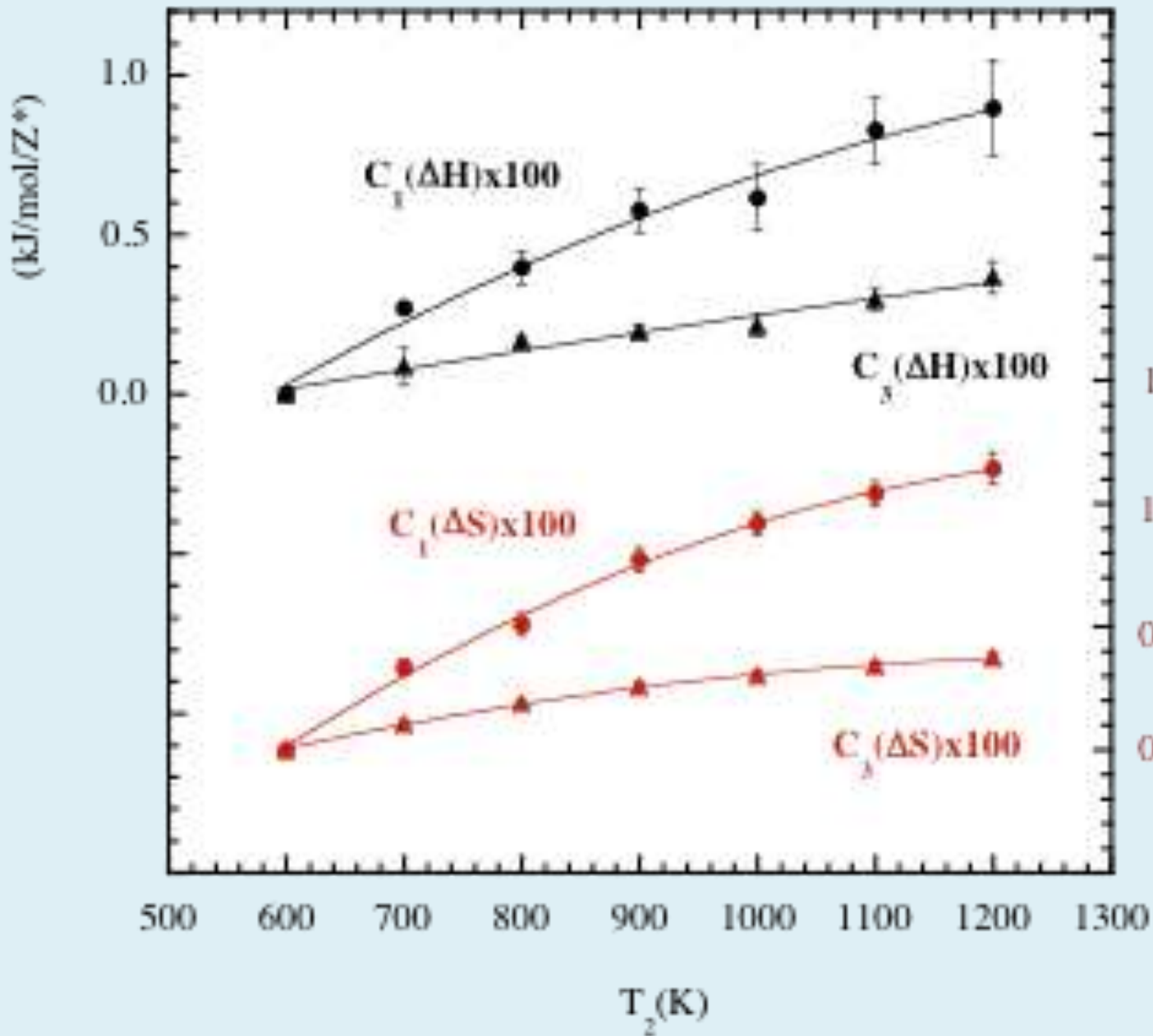
エンタルピーの
温度変化に現
れる四組効果

J-レベルの励
起エネルギー
分は除き、
Hex/cubの構造
変化を補正す
ると、
J-K 式が使える



エントロピーの温度変化に現れる四組効果





J-K式に於ける
四組効果の振幅
係数温度変化

熱膨張による
Racah (E^1, E^3)
parameters
の増大

(J/mol/K/Z*)

$\Delta H(\text{tetrad})$ と
 $\Delta S(\text{tetrad})$
は相似

$$\Delta G_r(\text{tetrad}) = \Delta H_r(\text{tetrad}) - T\Delta S_r(\text{tetrad})$$

$$\Delta S_r(\text{tetrad})/\Delta H_r(\text{tetrad}) = \kappa \quad (\text{相似則が成立: 熱力学第1, 2法則})$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H_T^0}{\partial T}\right)_p = T\left(\frac{\partial S_T^0}{\partial T}\right)_p$$

Possibly approximately constant : $(0.2\sim 3)\times 10^{-3}$ (1/K)

一定ではないが変動範囲は狭い



$$\Delta G_r(\text{tetrad}) = (1 - \kappa T)\Delta H_r(\text{tetrad})$$

x軸の変数を $T \rightarrow 1000/T = x$ と変える:

$$\Delta G_r(\text{tetrad}) = (1 - 10^3\kappa/x)\Delta H_r(\text{tetrad})$$

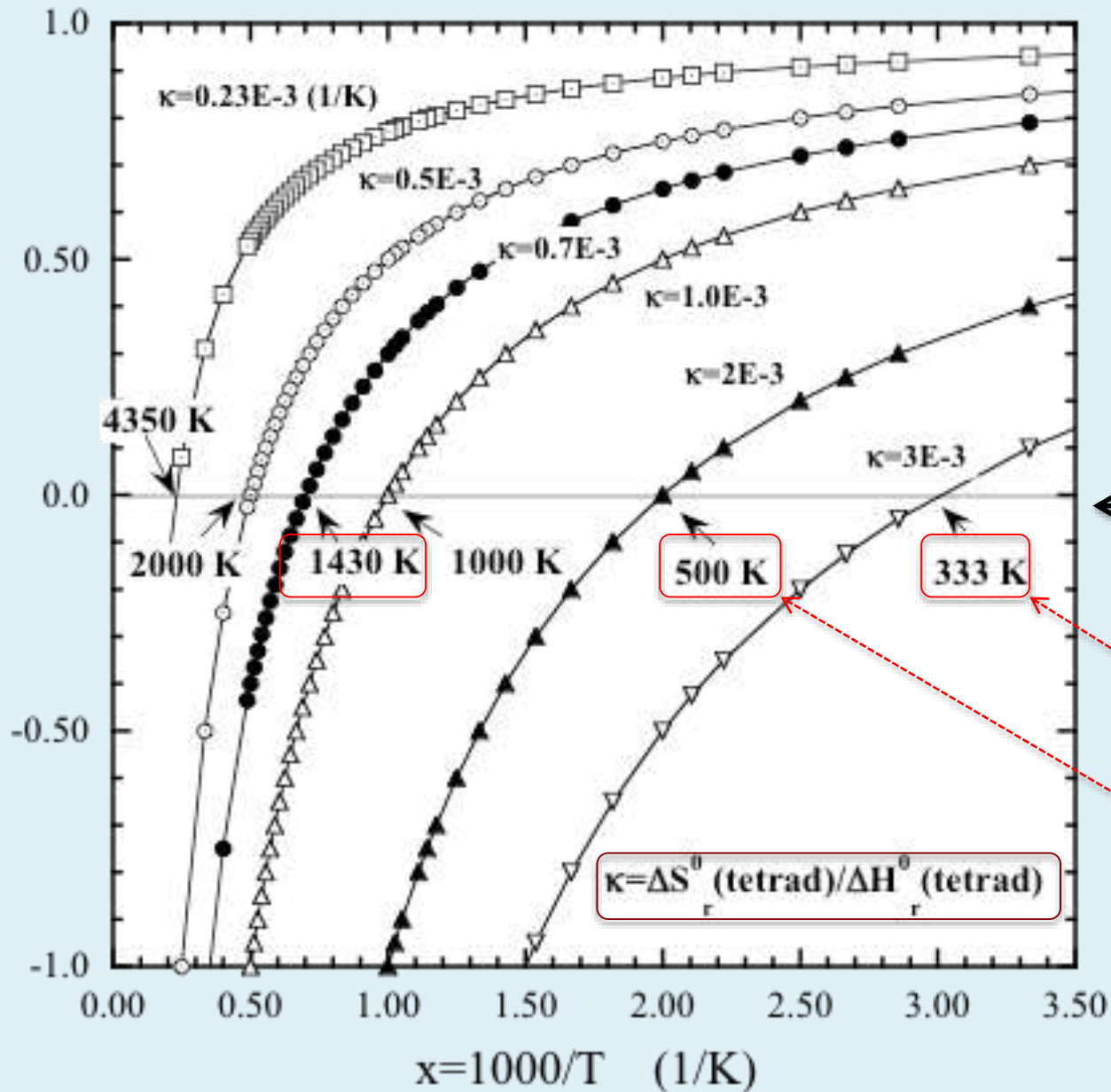


$$y = (1 - a/x), \quad a > 0$$

原点(0, 0)を(0, 1)に移動させた $(-a/x)$ のグラフ

$$y=(1-\kappa T)=(1-1000\kappa/x)$$

$$\Delta G_r(\text{tetrad}) = (1 - \kappa T)\Delta H_r(\text{tetrad})$$



$$\Delta G_r(\quad) = 0$$

$$(1 - \kappa T) = 0$$

Ln(III)キレート錯体
生成反応

具体例？

REE³⁺ (Ln³⁺ +Y³⁺ +Sc³⁺) coprecipitation with Fe(OH)₃nH₂O



$$\log K = \log \frac{a(\text{Ln}(\text{OH})_3\text{nH}_2\text{O}, \text{ss})}{a(\text{Ln}^{3+}, \text{aq})} - 3\text{pH}$$

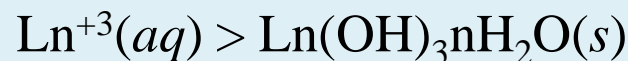
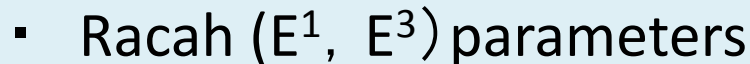


$$\log K = \log K_d - 3\text{pH} \quad \leftarrow \quad \langle \text{実験から知る} \rangle$$

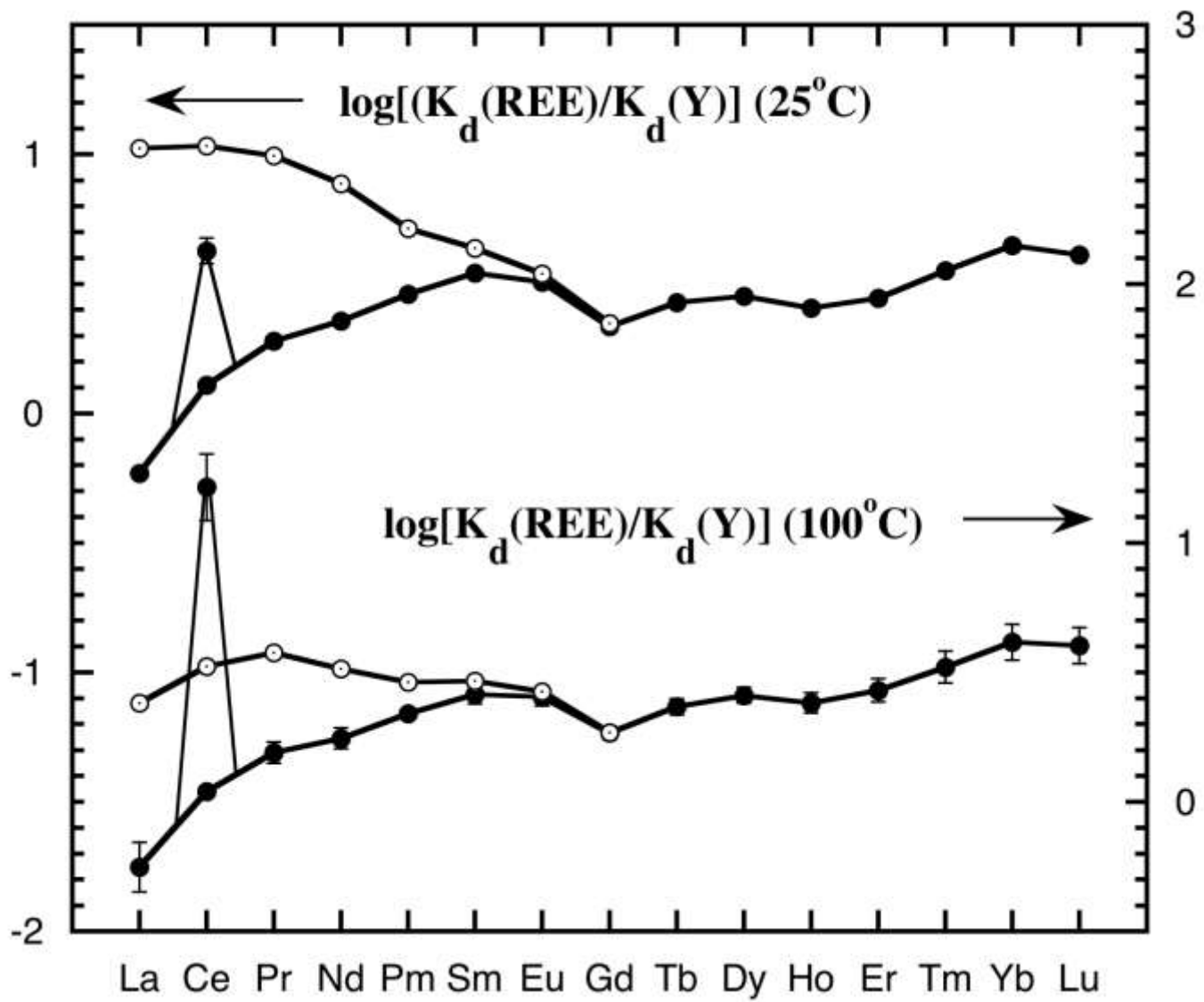
$$2.303RT \log K = -\Delta G_r^0$$

$$= [\Delta G_{f,T}^0(\text{Ln}^{3+}, \text{aq}) - \Delta G_{f,T}^0(\text{Ln}(\text{OH})_3\text{nH}_2\text{O}, \text{ss})] + \text{const.}$$

<Jørgensen-Kawabe eq.> + <Structural changes>

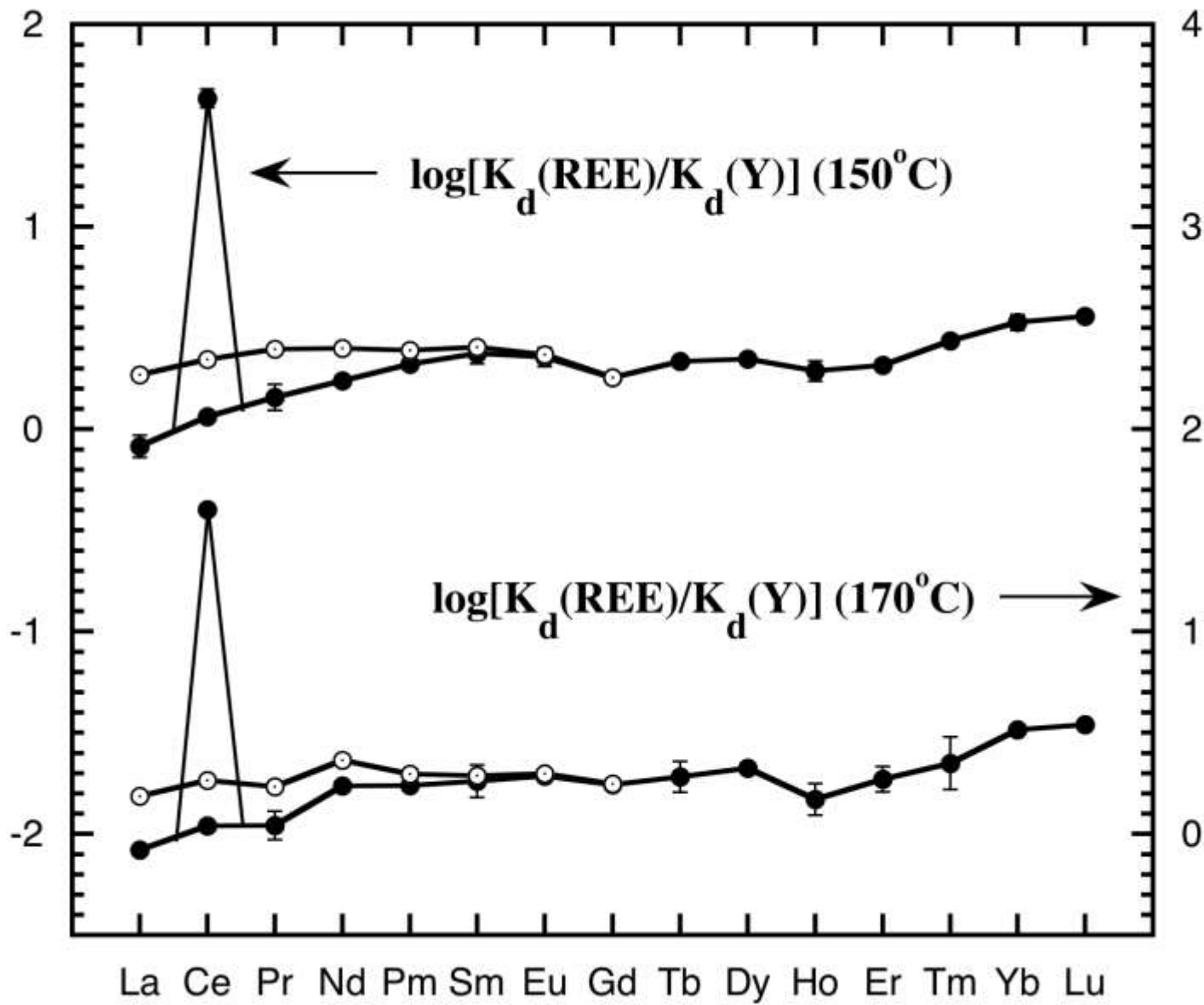


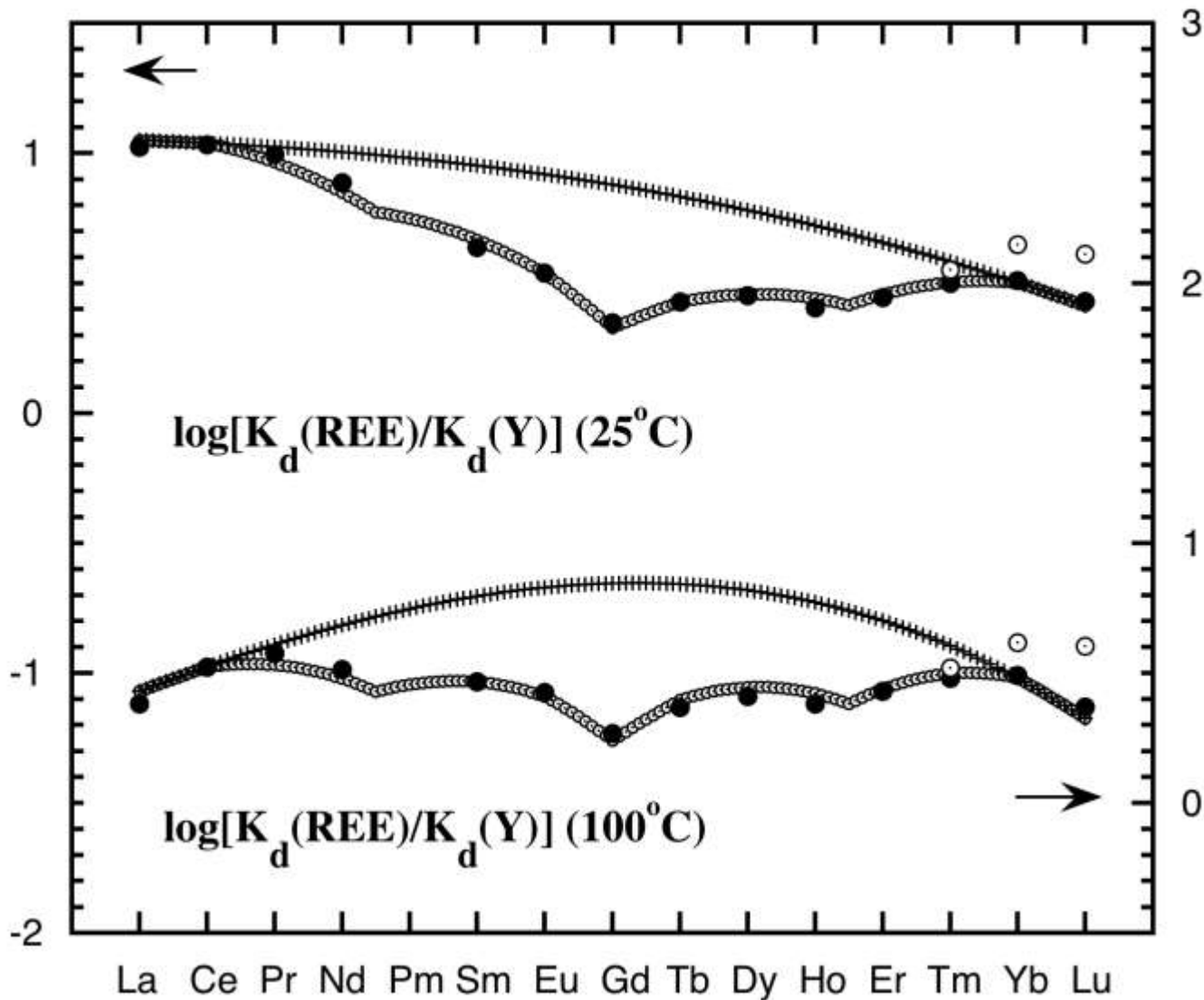
T=25, 100, 150, 170 °C
Takahashi, T., MS. (2004)



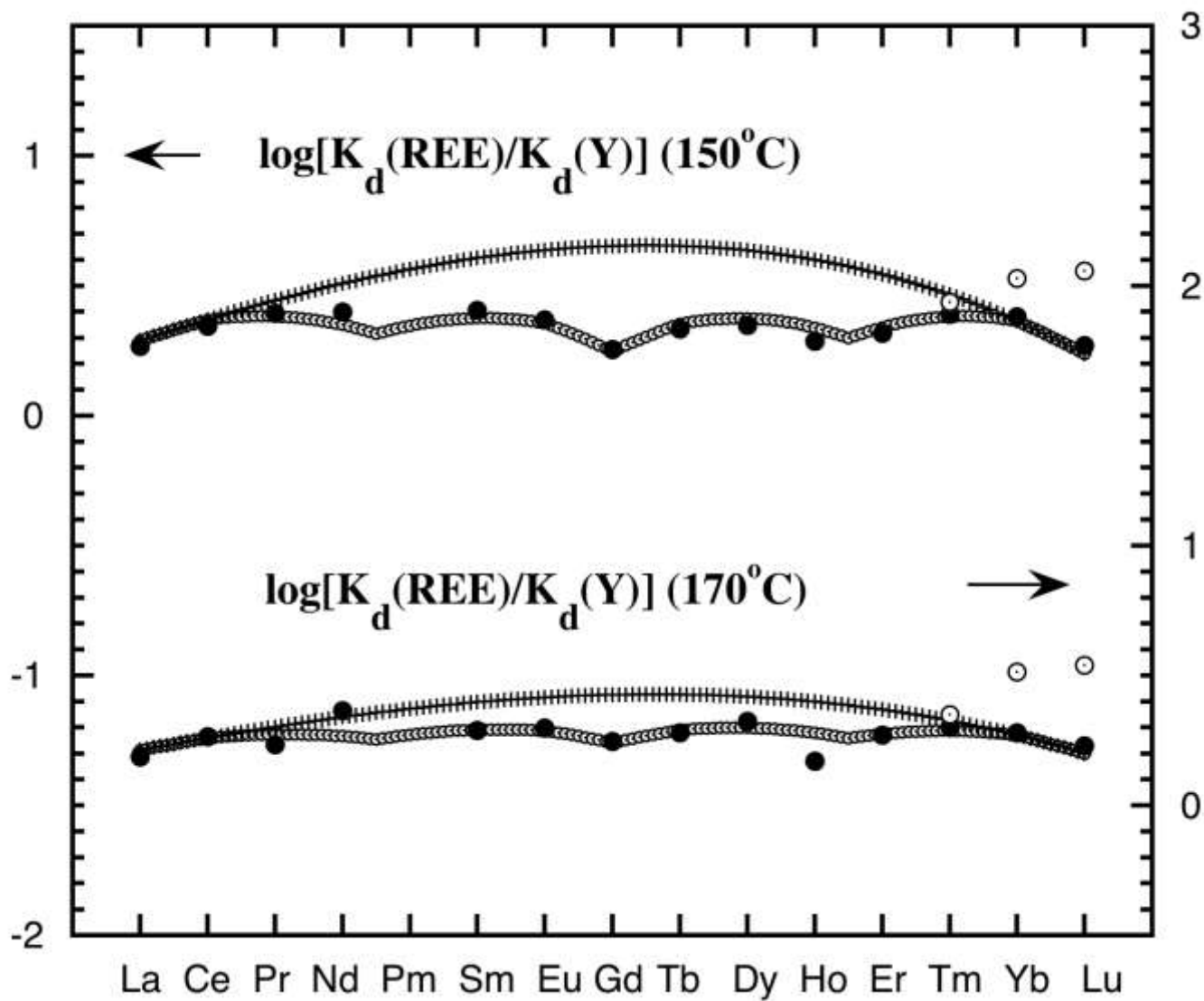
- $\text{Ln}^{3+}(\text{aq})$
 軽 $\text{Ln}^{3+}(\text{aq})$ は9配位と8配位状態の混合物.
 重 $\text{Ln}^{3+}(\text{aq})$ は8配位状態. 水和状態変化が存在.
 (白丸: 補正結果)
- 重 $\text{Ln}(\text{OH})_3\text{nH}_2\text{O}$
 に構造変化

$K_d(\text{Y})$ を”内部標準”として相対精度を確保



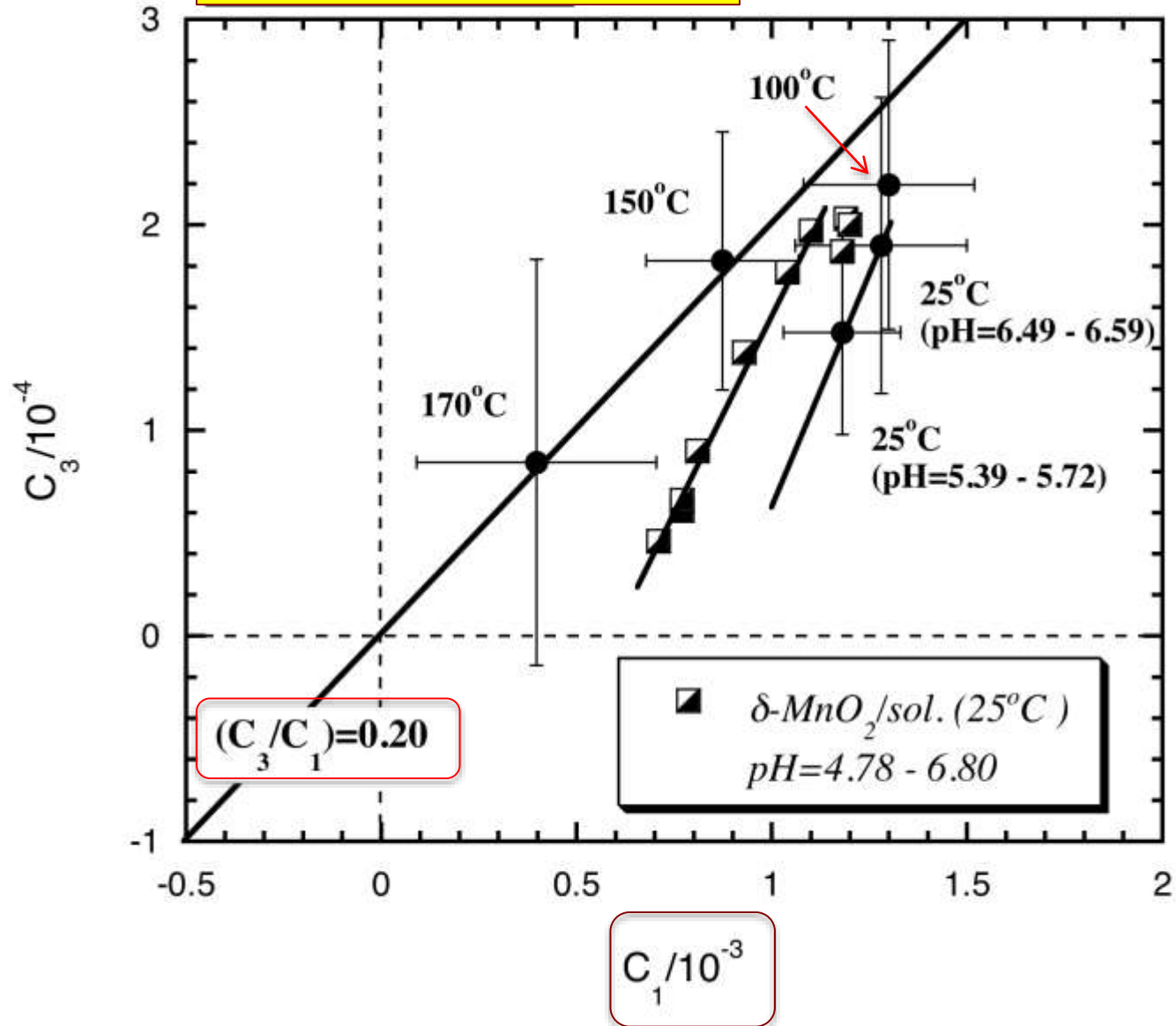


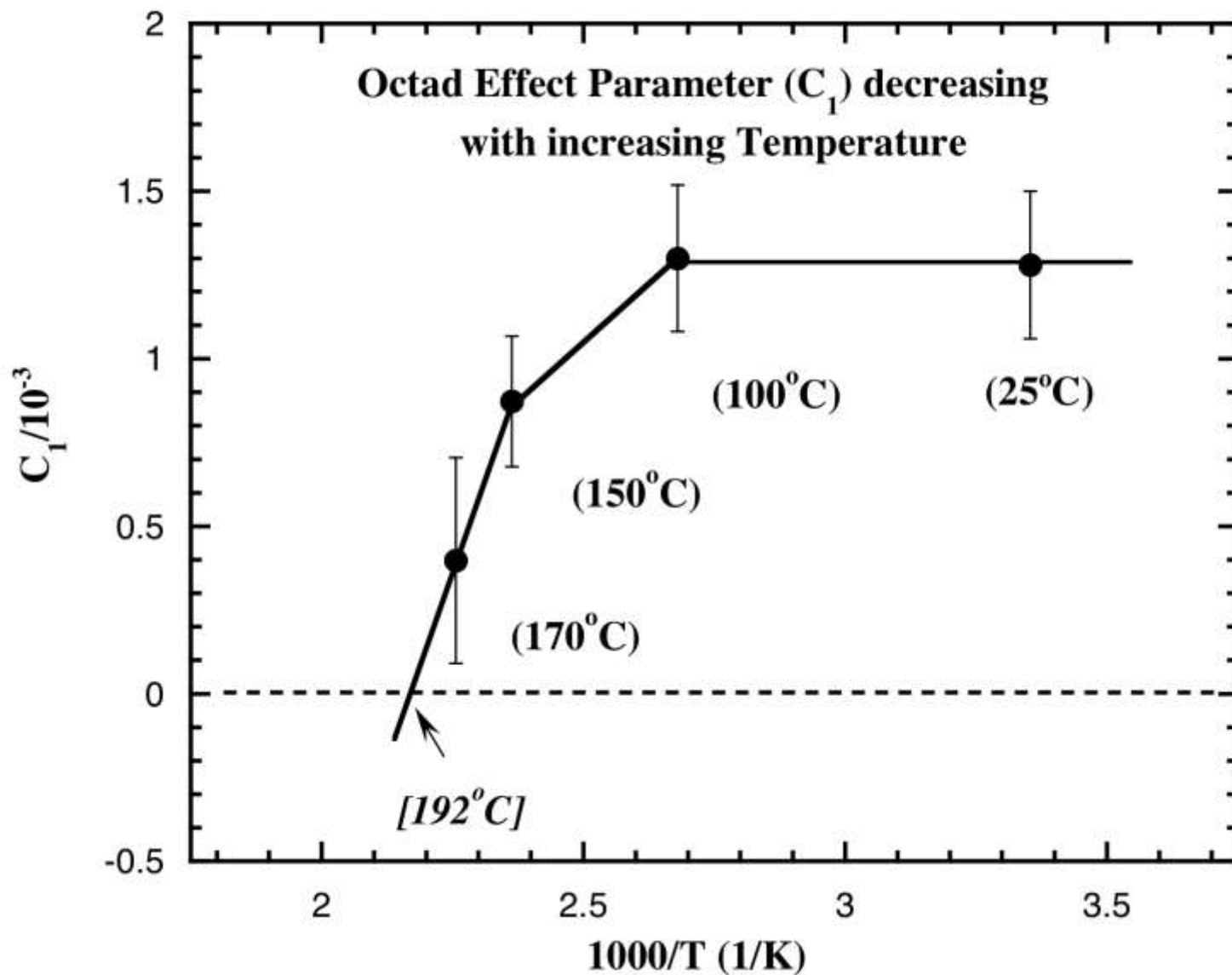
•重 $\text{Ln}(\text{OH})_3\text{nH}_2\text{O}$ の
 構造変化を
 Jørgensen-Kawabe式
 への回帰過程で試行
 錯誤的に補正.



•重Ln(OH)₃nH₂Oの
 構造変化を
 Jørgensen-Kawabe
 式への回帰過程で
 試行錯誤法で補正.

(Fe,Ln)(OH)₃nH₂O / solution
Partitioning System





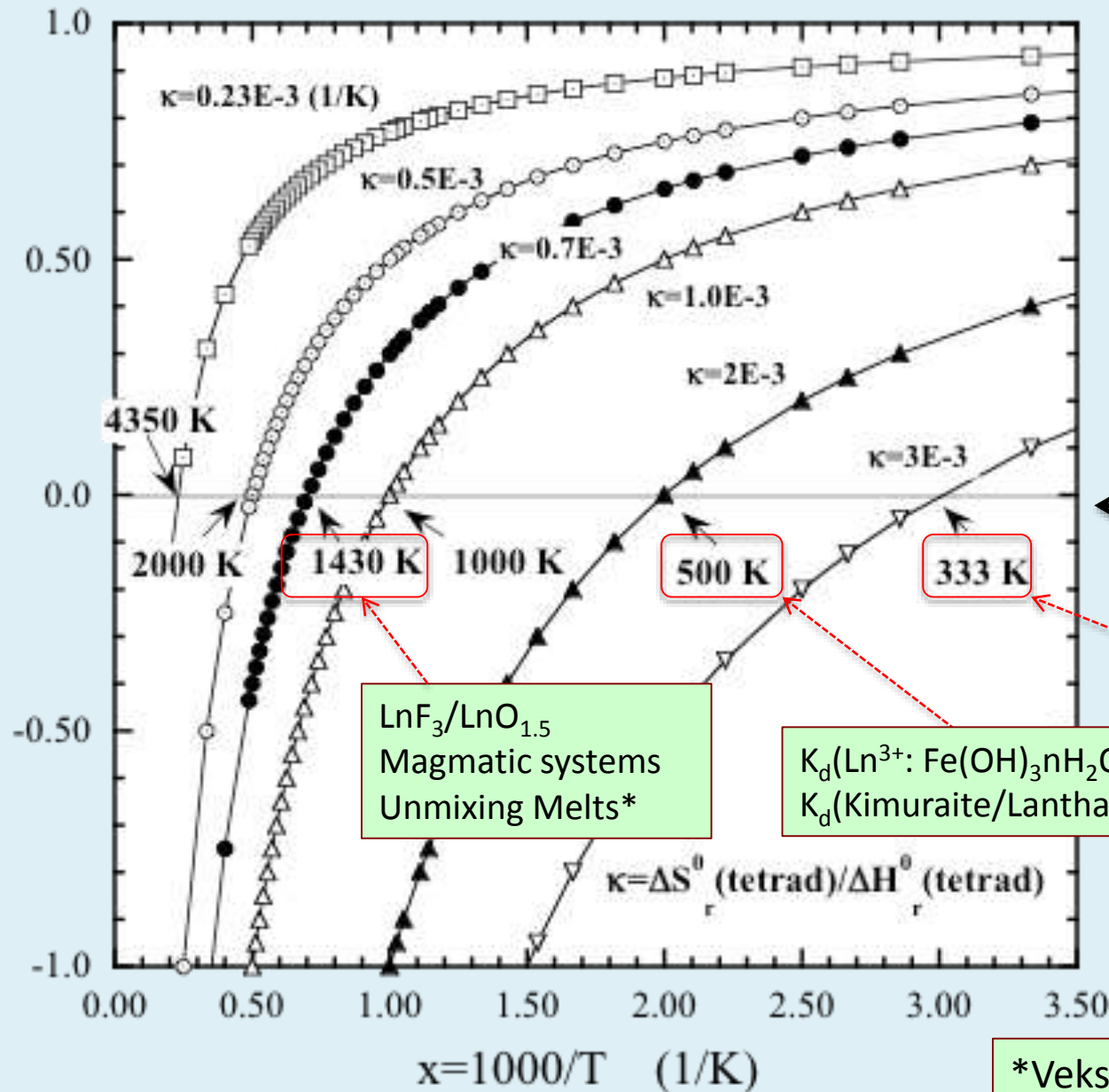
$$\kappa = 1/465 = 2.15 \times 10^{-3} \text{ (1/K)}$$

Partitioning System of
(Fe, Ln)(OH)₃nH₂O / solution

$$\Delta G_r(\text{tetrad}) = (1 - \kappa T)\Delta H_r(\text{tetrad})$$

$$y = (1 - \kappa T) = (1 - 1000\kappa/x)$$

$$\kappa = \Delta S_r(\text{tetrad})/\Delta H_r(\text{tetrad})$$



$$\Delta G_r(\quad) = 0$$

$$(1 - \kappa T) = 0$$

Ln(III)キレート錯体
生成反応

LnF₃/LnO_{1.5}
Magmatic systems
Unmixing Melts*

K_d(Ln³⁺: Fe(OH)₃nH₂O/aq. sol.)
K_d(Kimuraite/Lanthanite)

*Veksler et al. (2005, 2012)

- Jørgensen-Kawabe 式の話は終了.

-
- 定年退職の想いを一言...

● 地球化学観測からの地震予知 (GCによるHe/Ar 比で地震予知, Sugisaki, 1978)

684/720

日本書紀: 南海道地震による道後, 白浜温泉の湧出停止

川辺岩夫(1991) 地震, **44**, 394

Itoh, T. et al.(1999) Geophys. Res. Lett., **26**, 139*

森 康則 他(2000) 地震, **53**, 165*

川邊岩夫(2008)科学, **78**, no. 12, 1356*

Miyakawa, K. et al. (2010) Pure Appl. Geophys., **167**, 1561

Miyakawa, K. and Kawabe, I. (2014) Applied Geochem. **40**, 61

古文は不可解! (受験生時代)

(愛媛大学理学部)

(名古屋大学理学部)

圧力溶解現象

pressure solution

*) 長島温泉1500m掘削井(定常揚水温泉)での地下水ガス観測
養老活断層系のM=5.4(1998/4)水素ガス前兆異常
微小地震(M=1~3, <20km)の地震水素ガス異常

● 希土類元素の地球化学

コンドライト隕石のAl,Caに富む包有物, INAAによるREE分析

(Univ. of Chicago, Postdoc)

Ekambran, et al. (1983) Geochim. Cosmochim. Acta, **48**, 2089

Kawabe, I. et al. (1986) J. Radiochem. Nucl. Chem., **102**, 227

1987 ICP-AES 設置

(愛媛大学理学部)

Kawabe, I. (1992) Geochem. J., **26**, 309 (ランタニド四組効果, Jørgensen theory)

1993

(名古屋大学理学部)

「奥の細道」二冊の文庫本

(日本古典文学の代表作の一つ)
岩波文庫(1997)



松尾芭蕉(1644-1694)は“俳聖”,
三重県・伊賀上野の出身

講談社学術文庫(2007)



松尾芭蕉(ドナルド・キーン 訳) 「**おくのほそ道**(英文収録)」
講談社学術文庫(2007)

月日は百代の過客にして，行きかふ年も又旅人也。 船の上に生涯をうかべ，馬の口とらえて老いをむかふる物は，日々旅にして，旅を栖とす。 古人も多く旅に死せるあり。 予もいつれの年よりか，片雲の風に誘われて，漂泊の思ひやまず，

The months and days are the travelers of eternity. The years that come and go are also voyagers. Those who float away their lives on ships or who grow old leading horses are forever journeying, and their homes are wherever their travels take them. Many of the men of old died on the road, and I too for years past have been stirred by the sight of a solitary cloud drifting with the wind to ceaseless thoughts of roaming.

.

.

2回，3回と読むと， 余裕からか「言葉の連想」も生じる。

松尾芭蕉(ドナルド・キーン 訳) 「**おくのほそ道**(英文収録)」

講談社学術文庫(2007)

月日は**百代の過客**にして、行きかふ年も又**旅人**也。 船の上に生涯をうかべ、馬の口とらえて老いをむかふる物は、日々旅にして、旅を栖とす。 古人も多く旅に死せるあり。 予もいづれの年よりか、片雲の風に誘われて、**漂泊**の思ひやまず、

The months and days are **the travelers of eternity**. The years that come and go are also **voyagers**. Those who float away their lives on ships or who grow old leading horses are forever journeying, and their homes are wherever their travels take them. Many of the men of old died on the road, and I too for years past have been stirred by the sight of a solitary cloud drifting with the wind to ceaseless thoughts of **roaming**.

.

- 李白 「夫天地者萬物逆旅，光陰者**百代之過客**。」(逆旅=旅館，過客=旅人)
- 湯川秀樹自伝「**旅人**」角川ソフィア文庫(1960)

未知の世界を探求する人々は、地図を持たない旅行者である。

アンドリュース・ワイルズ(Andrew J. Wiles)は10歳の時(1963年), 町の図書館で E. T. ベル著「最後の問題」を読み, まだ解かれていない「**フェルマーの最終定理**」, $X^n+Y^n=Z^n$ ($n>2$ の整数)を満たす整数解はない, を知る. 30年後の1993年, 一人で行う**孤独な研究を8年間続けた後に**, この定理を証明した. これは日本人数学者が提起した「**谷山=志村 予想**」の証明とも結び付いていた.

Andrew J. Wilesの言葉:「真っ暗な館の探検」

最初の部屋に入ると, そこは暗いのです. 真っ暗な闇です. それでも家具にぶつかりながら手探りしているうちに, 少しずつ家具の配置がわかってきます. そうして半年ほど経ったころ. 電灯のスイッチが見つかるのです. 電灯をつけると, 突然に部屋の様子がわかる. 自分がそれまでどんな場所にいたかがはっきりとわかるのです. そうなったら次ぎの部屋に移って, また半年を闇の中で過ごします. 突破口は一瞬にして開けることもあれば, 一日, 二日かかることもあります. **いずれにせよ, それは何か月ものあいだ闇の中で躓きながらさまよったからこそ到達できるクライマックス**なのです.

サイモン・シン著(青木 薫 訳)「フェルマーの最終定理」

新潮文庫, p. 364

さまよう = 彷徨う = 漂泊する = roam, wander

さらに読み進むと、最後の章、

ドナルド・キーン(2004)「芭蕉における即興と改作」(講演原稿記録)に至る。

そこでキーン氏は、芭蕉が没する一年前の心境を述べた文章として次ぎの「**閉関之説**」を引用している：

**老若をわすれて閑にならむこそ、老いの楽しみとは云うふべけれ。人來たれば無用の弁有り。出でては他の家業をさまたぐるも憂し。
(中略)**

友なきを友とし、貧しきを富めりとして、五十年の頑夫自ら書し、自ら禁戒となす。

松尾芭蕉(元禄六年, 1693)「閉関之説」

中野 孝次（1992）著

「清貧の思想」， 草思社（現在は， 文春文庫版あり）

・・・日本にはかつて清貧という美しい思想があった。 所有に対する欲望を最小限に制限することで， 逆に内的自由を飛躍させると言う逆説的考えがあった。 ・・・西行・兼好・光悦・芭蕉・池大雅・良寛などの古典の詩歌を引きながら， 「清貧の伝統」について考えて来た。 ・・・

↓
科学＝「西洋の」科学 → 「普遍的な」科学！？
「清貧の科学」 → 「東洋の」科学

P. K. Kuroda (1982)

The origin of the Chemical Elements and
the Oklo Phenomenon（天然原子炉説とオクロ現象）

「清貧の科学」の効用：「研究資金が潤沢にないことが， 脳の活動を活性化する。
実験装置の自作や改良， 実験そのものにも駆り立てる」
「研究にお金は必要だが， 研究自体はお金では買えない」

日々，“神様の声”を耳元に聞く努力も必要

「模倣ではない何か本質的に新しいことをやったのか？」

「“Publish or perish!” → “Publish and perish!” となっていないか？」

もう一つの重要な問題:

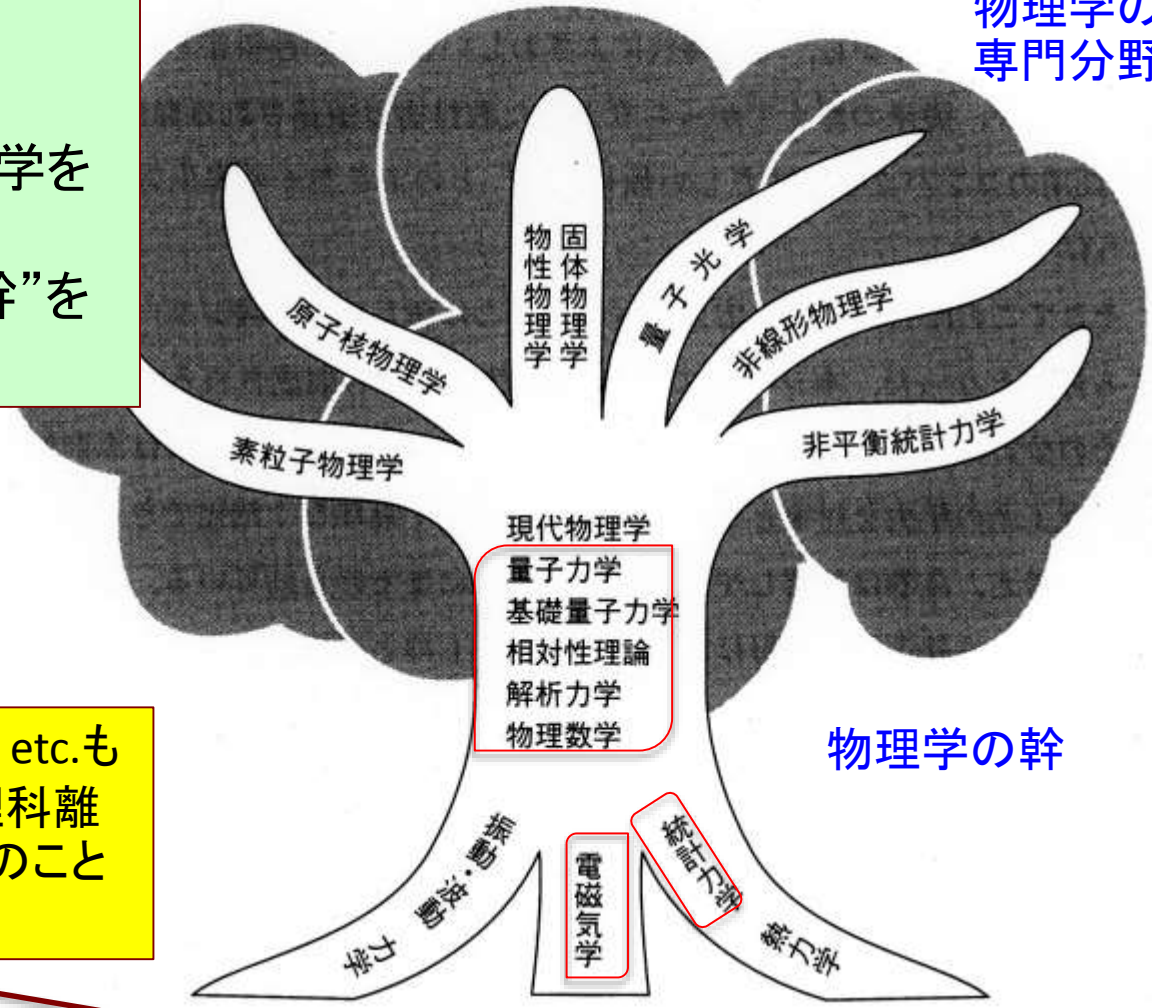
“理科離れ” → “理科回帰”
とすること

1. 数学も含めた自然科学を
尊び, 謙虚に学ぶ
2. その“基礎(根)”と“幹”を
繰り返し学ぶこと

化学, 物理化学, 化学 etc. も
“物理学”に同じであり, “理科離
れ”, “理科回帰”の“理科”のこと
である.

裳華房テキスト・シリーズ / 物理 (全18巻)
の編集趣旨: 阿部龍蔵, 川村 清

物理学の枝:
専門分野



物理学の三つの基礎(根)

Open Files (NAGOYA Repository)の電子媒体

基礎事項シリーズ講義録(川邊岩夫)

- (1) 物質科学を学ぶための
解析力学の基礎事項 193 pp. URL: <http://hdl.handle.net/2237/16106>
- (2) 物質科学を学ぶための
統計力学の基礎事項 649 pp. URL: <http://hdl.handle.net/2237/16107>
- (3) 物質科学を学ぶための
電磁気学の基礎事項 731 pp. URL: <http://hdl.handle.net/2237/16108>
- (4) 量子力学の基礎事項 412 pp. URL: <http://hdl.handle.net/2237/16109>
- (5) 測定値誤差とデータ解析の基礎事項
～最小二乗法とランタニド四組効果～
141 pp. URL: <http://hdl.handle.net/2237/18614>
- (6) 太陽系の希土類元素存在度:
核種の安定性と起源 75 pp. URL: <http://hdl.handle.net/2237/20652>

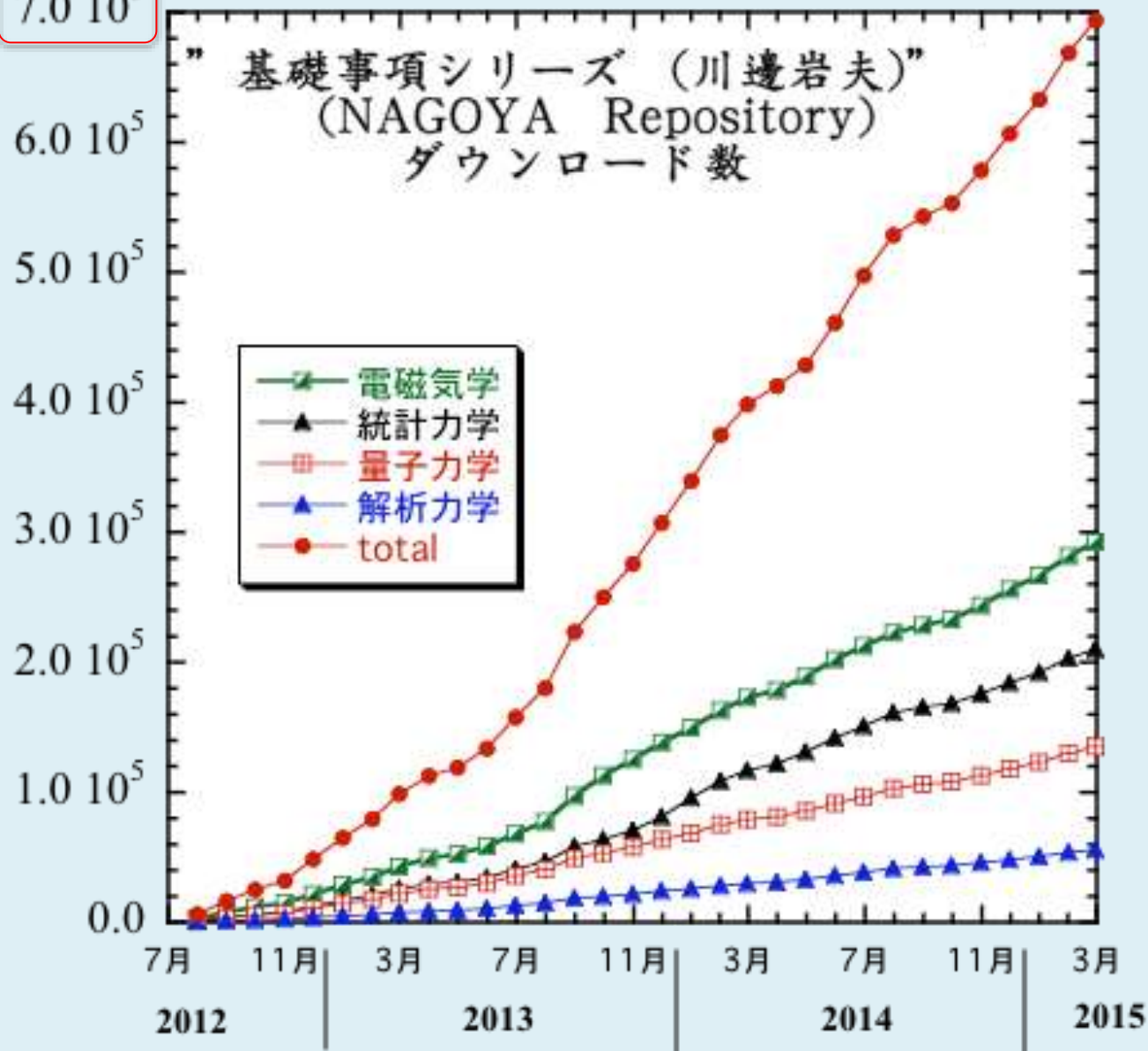
紙媒体出版物

希土類の化学～量子論・熱力学・地球科学～

名古屋大学出版会, 2015(印刷中) (予定～650 pp.)

積算DL数

7.0×10^5



Open Files (NAGOYA Repository)の電子媒体

基礎事項シリーズ講義録(川邊岩夫)

- (1) 物質科学を学ぶための
解析力学の基礎事項 193 pp. URL: <http://hdl.handle.net/2237/16106>
- (2) 物質科学を学ぶための
統計力学の基礎事項 649 pp. URL: <http://hdl.handle.net/2237/16107>
- (3) 物質科学を学ぶための
電磁気学の基礎事項 731 pp. URL: <http://hdl.handle.net/2237/16108>
- (4) 量子力学の基礎事項 412 pp. URL: <http://hdl.handle.net/2237/16109>
- (5) 測定値誤差とデータ解析の基礎事項
～最小二乗法とランタニド四組効果～
141 pp. URL: <http://hdl.handle.net/2237/18614>
- (6) 太陽系の希土類元素存在度:
核種の安定性と起源 75 pp. URL: <http://hdl.handle.net/2237/20652>

1. 改訂版

2. 未発表の
原稿(講義
録, 論文)
の公表

紙媒体出版物

希土類の化学～量子論・熱力学・地球科学～

名古屋大学出版会, 2015(印刷中) (予定～650 pp.)

英語版の出版
(ボケが出ないうちに)

“老いの仕事” vs. “老いの楽しみ”

原子分光光学に基づく
Jørgensen理論も、
凝縮相である化合物
を取り扱うからには、
より適切な理論形式
に改めることも課題

場の量子論 (Quantum Field Theory)

例えば, 1) Hiroomi Umezawa (1993)

Advanced Field Theory

Micro, Macro, and Thermal Physics

American Institute of Physics, 238 pp.

2) A. Altland and B. Simons (2010)

Condensed Matter Field Theory (2nd)

Cambridge Univ. Press.

“巨視的世界 (=
地球での出来事)”
と “微視的世界” と
を統合する “考え方”
はあるのか?

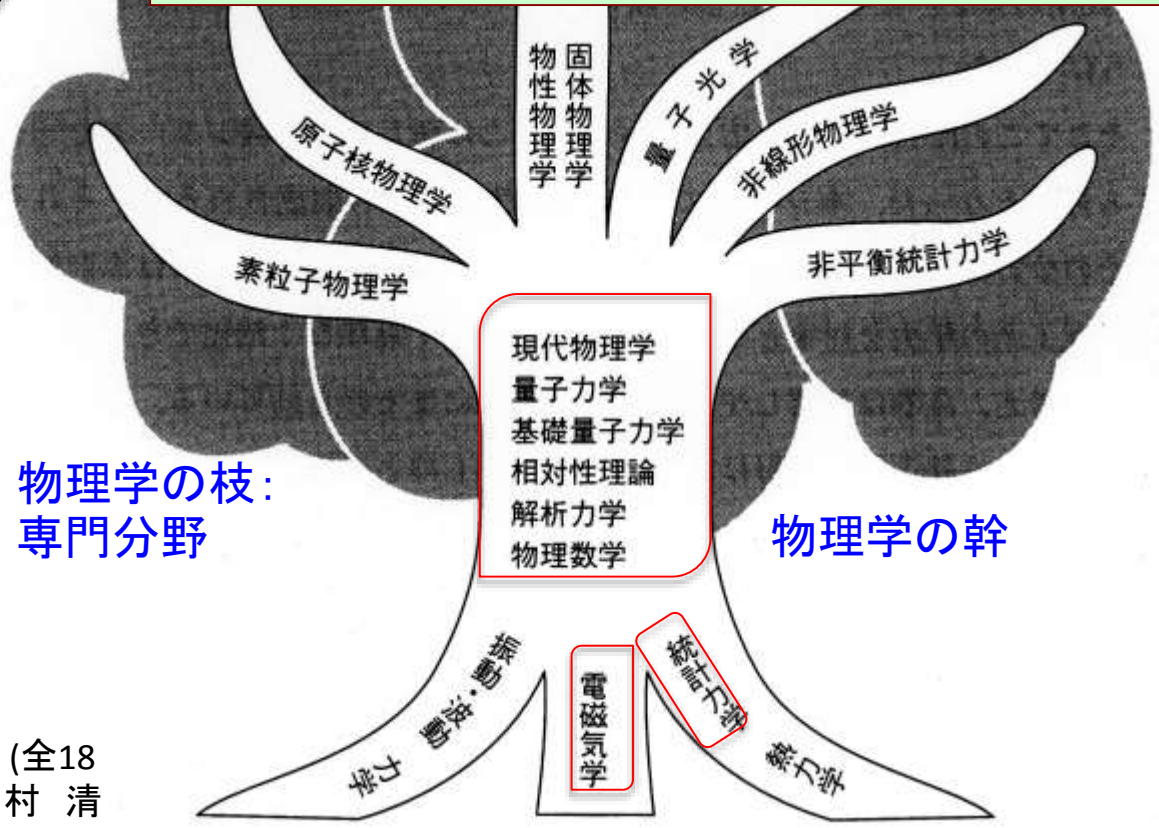
物理学の枝:
専門分野

現代物理学
量子力学
基礎量子力学
相対性理論
解析力学
物理数学

物理学の幹

裳華房テキスト・シリーズ / 物理 (全18
巻) の編集趣旨: 阿部龍蔵, 川村 清

物理学の三つの基礎(根)



橋本 義武(2009) ゲージ理論と対称性,
数理科学別冊 “ゲージ理論の発展“, p. 74-80.

1. 場の量子論と対称性

数学の側から現代物理学を見たときつねづねうらやましく思っているのは、**場の量子論**のことである。

すべての川の流が海に注ぎこむように、力学、熱・統計力学、電磁気学、量子力学といった物理学の源流が最終的に場の量子論へと向かっている。そして場の量子論が、素粒子論、宇宙論、物性物理、生物物理、量子情報にいたるまで、**共通の言語と直感**を与えている。すべてが場の量子論に流れ込み、すべてがそこから流れ出て行くかのごとくである。

- 定年退職後は・・・

津自然科学研究所

Tsu Natural Science Laboratory (TNSL)

の「ネーム・プレート」を自宅郵便受けの上に掲げて、この名前で
研究・著述活動を続けたい。（「ネーム・プレート」は発注済）

2, 3年後には、正式の法人登記を行い、法人の事業として、
「清貧の科学」の立場から、社会に発信したい。

その事業では、

「自然科学の勉強を志すものの、経済的困難をかかえる」地域の
若い世代も、支援したい。

これは、六十五歳頑夫の夢。

終了です。長時間のご清聴有り難うございました。