

原子構造計算 III

—アクチニド原子—

成田 章・安達 栄 輔*

Atomic Structure Calculations. III

—Actinide atoms—

Akira NARITA and Eisuke ADACHI*

(1996年11月29日受理)

The self-consistent atomic structure calculations are carried out for all actinide atoms assuming the ground electronic configurations determined from the experiments. For Ac, Th, Pa, U, Np and Cm, the calculations using another type $5f^n7s^2$ of the configurations are also performed. Furthermore, the effects of four kinds of the exchange (-correlation) energies due to Slater, Kohn-Sham, Barth-Hedin and Gunnarsson-Lundqvist on the energy levels are compared, and the spin polarization effects are also examined. The detailed considerations are given for the energy levels, some representative radial wave functions and the central field potentials, and these are figured. For Ac, Th, Pa, U, Np and Cm, the present calculations give the discrepant ground configurations given by $5f^n7s^2$ compared with the experimental results. This discrepancy could be improved by taking into account the relativistic effects.

1. はじめに

アクチニド原子は第二希土類原子とも呼ばれ、希土類原子とよく似た性質を示し、希土類原子が4f殻の不完全な占有によって特異な磁気的性質を示すのと同じように、5f殻の不完全が特異な磁気の発生の原因となっている。

本論文では、Iの3d遷移原子[1]、IIの希土類原子の原子構造計算[2]に引き続き、AcからLrまでの15個のアクチニド原子について、各軌道のエネルギー準位、波動関数および自己無撞着ポテンシャルなどを非相対論的に計算し、それらについての系統的考察および比較を行う。原子構造計算の方法および使用記号は、I・IIと同様であるのでそれらを参照されたい[3-6]。

また、アクチニド原子における5f, 6d, 7sを希土類原子の4f, 5d, 6sにそれぞれ対応させて考えると、計算結果の解釈などについてIIにおいて述べたの

と同じようにできることが多い。この意味で内容が重複する部分もある。この論文では、重複点については簡単に触れるにとどめ、主として相違点について議論することにする。以下では、IIの内容についての理解を前提として、論述の順番もIIにおけると同じように行う。

2. 計算結果と考察

2.1 エネルギー準位と波動関数

2.1.1 パラ配置

原子構造計算から求めた各軌道のエネルギー準位をTable Iに示した。Table I(a)は実験から決められた基底配置を用いて得られた結果を示す。その配置は文献[7]から引用したものである。Table I(b)は、Ac, Th, Pa, U, Np, Cmの6個の原子について、基底配置における6d軌道の電子を5f軌道に移して得られる電子配置についての結果を示す。2種類の配置についての計算は、IIでも行った。Table I(a)において、エネルギー準位が浅い、5f, 6d, 7sのも

* 秋田高専学生

Table I The energy levels of actinide atoms without the spin polarization are compared for various exchange (-correlation) energies (a) is the results obtained assuming the electronic configuration cited from ref.[7], and (b) is those for Ac, Th, Pa, U, Np and Cm with the configuration $5f^7 7s^2$ type. The unit of energy is Rydberg.

(a)

		$-E_{1s}$	$-E_{2s}$	$-E_{2p}$	$-E_{3s}$	$-E_{3p}$	$-E_{3d}$	$-E_{4s}$	$-E_{4p}$	$-E_{4d}$	$-E_{4f}$	$-E_{5s}$	$-E_{5p}$	$-E_{5d}$	$-E_{5f}$	$-E_{6s}$	$-E_{6p}$	$-E_{6d}$	$-E_{7s}$	$-E_{total}$
Ac 89 $6d^7 7s^2$	K-S	6886.0	1185.1	1145.3	294.49	275.16	238.93	72.183	63.390	47.008	24.424	15.314	12.020	6.3385	0.32411	2.3065	1.4050	0.20467	0.19679	47414.345
	B-H	6886.2	1185.2	1145.5	294.63	275.30	239.07	72.312	63.519	47.136	24.552	15.426	12.131	6.4466	0.42056	2.3985	1.4940	0.28176	0.25961	47431.994
	G-L	6886.3	1185.3	1145.6	294.67	275.34	239.11	72.343	63.550	47.168	24.583	15.450	12.153	6.4681	0.43683	2.4126	1.5069	0.28978	0.26278	47436.978
	S	6915.8	1195.3	1156.5	298.87	279.75	243.74	74.361	65.572	49.129	26.365	16.240	12.904	7.1045	0.78140	2.6569	1.7133	0.39636	0.30088	47809.216
Th $6d^7 7s^2$ 90	K-S	7048.7	1216.5	1176.3	304.01	284.36	247.54	75.495	66.517	49.777	26.662	16.463	13.055	7.1445	0.69071	2.5794	1.6086	0.27141	0.21317	48688.793
	B-H	7048.9	1216.7	1176.4	304.15	284.50	247.68	75.623	66.646	49.906	26.790	16.574	13.166	7.2526	0.78950	2.6721	1.6989	0.35195	0.27839	48706.651
	G-L	7048.9	1216.7	1176.5	304.19	284.54	247.72	75.655	66.677	49.937	26.821	16.597	13.189	7.2739	0.80655	2.6863	1.7119	0.36098	0.28211	48711.696
	S	7078.8	1226.9	1187.5	308.48	289.05	252.45	77.718	68.747	51.949	28.660	17.407	13.959	7.9312	1.1914	2.9385	1.9285	0.48281	0.32373	49090.642
Pa $5f^6 6d^7 7s^2$ 91	K-S	7212.5	1247.6	1206.8	312.79	292.82	255.41	78.000	68.836	51.737	28.862	16.818	13.312	7.2146	0.53879	2.4862	1.5144	0.22262	0.20229	49983.442
	B-H	7212.6	1247.7	1206.9	312.93	292.96	255.55	78.125	68.962	51.862	28.207	16.927	13.420	7.3212	0.63695	2.5790	1.6045	0.29113	0.26586	50001.548
	G-L	7212.7	1247.8	1207.0	312.96	293.00	255.59	78.155	68.991	51.892	28.237	16.950	13.442	7.3421	0.65385	2.5934	1.6176	0.29958	0.26920	50006.670
	S	7242.9	1258.0	1218.1	317.26	297.51	260.34	80.185	71.030	53.877	30.053	17.728	14.185	7.9787	1.0271	2.8410	1.8288	0.41050	0.30813	50392.924
U $5f^6 6d^7 7s^2$ 92	K-S	7378.5	1279.4	1238.0	322.09	301.81	263.81	80.928	71.578	54.118	29.927	17.539	13.928	7.6271	0.63722	2.5631	1.5593	0.21357	0.20460	51297.444
	B-H	7378.7	1279.5	1238.2	322.23	301.95	263.95	81.052	71.703	54.242	30.051	17.649	14.037	7.7337	0.73628	2.6565	1.6500	0.29253	0.26847	51315.783
	G-L	7378.7	1279.6	1238.2	322.26	301.98	263.98	81.082	71.732	54.272	30.080	17.671	14.059	7.7546	0.75355	2.6710	1.6634	0.30116	0.27187	51320.976
	S	7409.3	1290.0	1249.6	326.62	306.56	268.79	83.124	73.785	56.274	31.920	18.451	14.804	8.3978	1.1425	2.9227	1.8785	0.41434	0.31129	51714.364
Np $5f^6 6d^7 7s^2$ 93	K-S	7546.4	1311.6	1269.7	331.51	310.91	272.31	83.877	74.340	56.518	31.788	18.249	14.533	8.0292	0.73189	2.6346	1.6002	0.21322	0.20679	52631.233
	B-H	7546.6	1311.7	1269.9	331.64	311.05	272.45	84.001	74.464	56.642	31.912	18.358	14.642	8.1359	0.83182	2.7285	1.6914	0.29261	0.27091	52649.806
	G-L	7546.7	1311.8	1269.9	331.68	311.08	272.48	84.030	74.493	56.671	31.941	18.380	14.664	8.1568	0.84944	2.7432	1.7050	0.30138	0.27438	52655.070
	S	7577.5	1322.3	1281.4	336.08	315.71	277.36	86.086	76.562	58.693	33.306	19.164	15.415	8.8087	1.2543	2.9996	1.9244	0.41669	0.31428	53055.675
Pu $5f^7 7s^2$ 94	K-S	7715.8	1343.8	1301.3	340.60	319.68	280.48	86.419	76.694	58.509	33.286	18.539	14.725	8.0352	0.51804	2.4936	1.4647	0.13908	0.18899	53985.412
	B-H	7716.0	1343.9	1301.5	340.73	319.82	280.62	86.542	76.817	58.632	33.368	18.649	14.834	8.1425	0.61921	2.5897	1.5578	0.21628	0.25133	54004.242
	G-L	7716.1	1344.0	1301.5	340.76	319.85	280.66	86.570	76.846	58.660	33.380	18.671	14.855	8.1635	0.63723	2.6053	1.5721	0.22451	0.25446	54009.588
	S	7747.3	1354.5	1313.1	345.18	324.49	285.55	88.594	78.884	60.655	35.231	19.426	15.581	8.7955	1.0298	2.8603	1.7891	0.32852	0.29224	54417.786
Am $5f^7 7s^2$ 95	K-S	7887.5	1376.7	1333.8	350.23	328.99	289.20	89.403	79.489	60.939	35.126	19.218	15.300	8.4093	0.59127	2.5503	1.4937	0.13489	0.19049	55359.184
	B-H	7887.7	1376.9	1333.9	350.36	329.13	289.34	89.526	79.613	61.062	35.250	19.328	15.409	8.5173	0.69359	2.6471	1.5876	0.21235	0.25306	55378.252
	G-L	7887.8	1376.9	1334.0	350.40	329.16	289.37	89.554	79.641	61.091	35.278	19.350	15.431	8.5385	0.71208	2.6630	1.6021	0.22069	0.25625	55383.671
	S	7919.3	1387.6	1345.6	354.87	333.87	294.33	91.595	81.698	63.108	37.149	20.115	16.167	9.2943	1.2128	2.9243	1.8246	0.32655	0.29460	55799.264
Cm $5f^6 6d^7 7s^2$ 96	K-S	8061.6	1410.5	1367.0	360.45	338.89	298.49	92.875	82.793	63.856	37.505	20.330	16.302	9.1950	1.0002	2.8271	1.7066	0.20744	0.21297	56752.405
	B-H	8061.7	1410.7	1367.2	360.58	339.03	298.63	92.998	82.895	63.980	37.628	20.439	16.411	9.3026	1.1024	2.9225	1.7993	0.28769	0.27776	56771.689
	G-L	8061.8	1410.7	1367.2	360.62	339.06	298.67	93.027	82.924	64.008	37.657	20.461	16.433	9.3237	1.1210	2.9379	1.8135	0.29679	0.28139	56777.172
	S	8093.7	1421.6	1379.1	365.19	343.88	303.74	95.129	85.045	66.093	39.601	21.268	17.211	10.009	1.5736	3.2094	2.0461	0.41733	0.32257	57199.914
Bk $5f^7 7s^2$ 97	K-S	8236.6	1443.8	1399.8	369.84	347.97	306.97	95.455	85.162	65.879	38.980	20.562	16.436	9.1444	0.73254	2.6558	1.5460	0.12523	0.19333	58167.163
	B-H	8236.8	1444.0	1400.0	369.98	348.11	307.11	95.579	85.286	66.003	39.104	20.673	16.546	9.2537	0.83693	2.7541	1.6412	0.20300	0.25630	58186.711
	G-L	8236.9	1444.0	1400.0	370.01	348.14	307.14	95.607	85.315	66.032	39.133	20.695	16.569	9.2754	0.85627	2.7706	1.6563	0.21148	0.25960	58192.878
	S	8269.1	1455.0	1412.0	374.60	352.97	312.23	97.681	87.409	68.093	41.059	21.480	17.327	9.9460	1.2997	3.0441	1.8892	0.32032	0.29901	58622.900
Cf $5f^7 7s^2$ 98	K-S	8414.0	1478.0	1433.4	379.83	357.64	316.03	98.526	88.042	68.391	40.947	21.229	16.999	9.5071	0.80096	2.7055	1.5699	0.11994	0.19469	59601.581
	B-H	8414.2	1478.1	1433.6	379.97	357.77	316.17	98.650	88.166	68.515	41.071	21.340	17.110	9.6171	0.90630	2.8045	1.6656	0.19777	0.25785	59621.369
	G-L	8414.2	1478.2	1433.6	380.00	357.81	316.21	98.678	88.195	68.543	41.100	21.363	17.132	9.6391	0.92603	2.8212	1.6810	0.20629	0.26119	59627.011
	S	8446.8	1489.3	1445.7	384.65	362.70	321.36	100.77	90.309	70.628	43.504	22.159	17.903	10.323	1.3860	3.1008	1.9190	0.31630	0.30109	60605.271
Es $5f^{11} 7s^2$ 99	K-S	8593.2	1512.5	1467.4	389.94	367.43	325.22	101.63	90.952	70.931	42.940	21.894	17.560	9.8676	0.86809	2.7536	1.5925	0.11442	0.19601	61056.423
	B-H	8593.4	1512.7	1467.6	390.08	367.56	325.35	101.75	91.076	71.055	43.065	22.006	17.671	9.9762	0.97432	2.8532	1.6888	0.19227	0.25935	61076.455
	G-L	8593.5	1512.7	1467.6	390.11	367.60	325.39	101.78	91.105	71.084	43.094	22.028	17.694	10.000	0.99442	2.8701	1.7044	0.20081	0.26274	61082.172
	S	8626.4	1523.9	1479.8	394.82	372.55	330.61	103.89	93.238	73.191	45.076	22.836	18.477	10.699	1.4707	3.1557	1.9473	0.31178	0.30311	61528.149
Fm $5f^{11} 7s^2$ 100	K-S	8774.4	1547.5	1501.8	400.17	377.33	334.52	104.76	93.893	73.501	44.962	22.557	18.119	10.226	0.93402	2.8002	1.6141	0.10874	0.19729	62531.795
	B-H	8774.6	1547.6	1502.0	400.31	377.47	334.65	104.88	94.017	73.625	45.086	22.669	18.231	10.337	1.0411	2.9004	1.7109	0.18654	0.26081	62552.070
	G-L	8774.7	1547.7	1																

のを原子番号 Z の関数として図にしたものが Fig. 1 である。Table I と Fig. 1 では S, K-S, B-H, G-L の 4 種類の交換・相関エネルギーを用いて得られたエネルギー準位を比較している。これらから、各種交換・相関エネルギーの効果は、エネルギー準位が近接した場合の少数の例外を除けば、希土類原子におけるのと同じであることがわかる。

アクチニド原子と希土類原子を比較したとき、その基底配置には、対応させて表記すると $5f^0 7s^2 (4f^0 6s^2)$ と $5f^0 6d^1 7s^2 (4f^0 5d^1 6s^2)$ の 2 つの型がある。ただし、Th だけは $6d^2 7s^2$ である。両者で、周期律表の同じ列にあったとしても、異なる型の基底配置を持つ原子がシリーズの前半に複数個ある。Th と Ce, Pa と Pr, U と Nd, Np と Pm である。この基底配置の違いを無視し、2 つの型の一方にのみ注目して、ある軌道のエネルギー準位を Z の関数と見て比較すれば(例えば、5f と 4f), Fig. 1 と II の対応する図からわかるように、両シリーズにおけるそれらの準位はそれぞれ似た 1 つの線上に乗っている。これは大きな類似点である。その理由は、Fig. 3 からわかるように、両者において対応する軌道の波動関数の分布が似ていることである。

また、 $5f^0 6d^1 7s^2$ 配置における 5f 準位が、 $5f^0 7s^2$ 配置のものより低いのは、6d 電子の存在が 5f および 7s 準位に与える効果によるものである。これも希土類

原子において、5d 電子が 4f および 6s 準位に与える効果と同じであり、その理由については、既に II で考察した。さらに、Table I(a), (b) の比較より、 $5f^0 7s^2$ 配置の方が $5f^0 6d^1 7s^2$ 配置のものより、全エネルギーが低く、基底配置に 6d 電子を持つ原子については、実験事実と矛盾している。この矛盾は、希土類原子のときにも起きており、今回の計算は実験事実を説明しきれていない。

以上述べたように、アクチニド原子における各軌道のエネルギー準位および波動関数についての全体的な振る舞いは、希土類原子の場合と似ている。

次に相違点について考える。大きい相違点の 1 つは、アクチニド原子における 5f・7s 準位間のエネルギー差が、希土類原子の 4f・6s 準位間のものに比べて、大きいことである。また、交換エネルギーとして S を用いたとき、Lu の 5d, 6s 準位の位置関係と Lr の 6d, 7s 準位間のものとは逆転している。Gd と Cm についても、G-L, B-H, K-S についてそれらの準位の逆転が見られる。このように、交換・相関エネルギーは、周期律表の同じ列にあっても、原子の種類によっては、エネルギー準位の構造に微妙な影響を与えている。

希土類原子では 5d 電子を 2 個持つ原子はないが、アクチニド原子では、Th が 6d 電子を 2 個持っている。Th については、Fig. 1 からわかるように、6d お

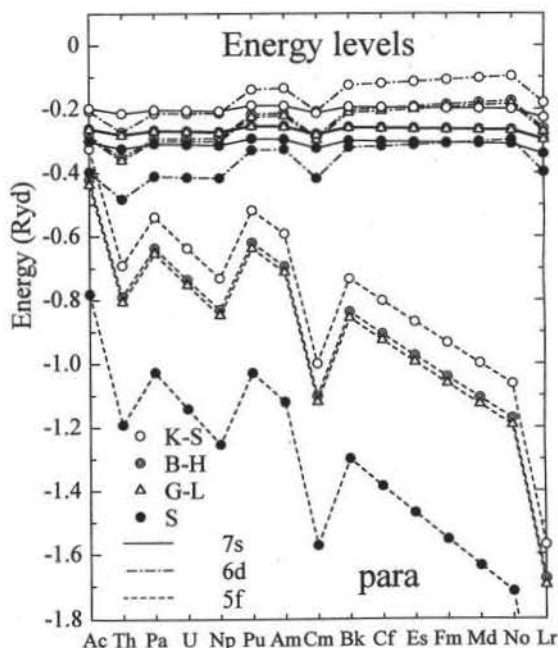


Fig. 1 The energy levels of 5f, 6d and 7s states without the spin polarization are plotted as a function of actinide atom series, and compared for the various exchange (-correlation) energies. Data in Table I(a) are used.

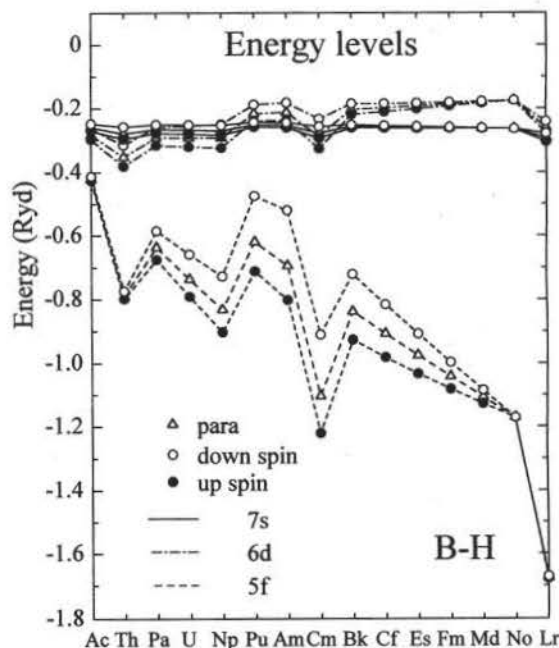


Fig. 2 The energy levels of 5f, 6d and 7s states with the spin polarization are plotted as a function of actinide atom series, and compared with the case not including the spin polarization. The energy level data for the B-H exchange-correlation energy in Table I(a) and II(a) are used.

Table II The energy levels of actinide atoms with the spin polarization are compared for various exchange (-correlation) energies. The meanings of (a) and (b) are the same as in Table I. The unit of energy is Rydberg.

(a)

		$-E_{1s}$	$-E_{2s}$	$-E_{2p}$	$-E_{3s}$	$-E_{3p}$	$-E_{3d}$	$-E_{4s}$	$-E_{4p}$	$-E_{4d}$	$-E_{4f}$	$-E_{5s}$	$-E_{5p}$	$-E_{5d}$	$-E_{5f}$	$-E_{6s}$	$-E_{6p}$	$-E_{6d}$	$-E_{7s}$	$-E_{total}$
Ac	K-S	6886.0	1185.1	1145.3	294.49	275.16	238.93	72.182	63.390	47.007	24.423	15.314	12.020	6.3390	0.33135	2.3176	1.4200	0.22573	0.21108	47414.356
	B-H	6886.0	1185.1	1145.3	294.49	275.16	238.93	72.182	63.389	47.006	24.422	15.312	12.017	6.3357	0.31442	2.2927	1.3871	0.18038	0.18091	47414.356
6d ¹ 7s ¹	G-L	6886.2	1185.2	1145.5	294.63	275.30	239.07	72.311	63.518	47.136	24.551	15.426	12.131	6.4470	0.42607	2.4073	1.5056	0.29695	0.26952	47432.002
	7s ₁	6886.2	1185.2	1145.5	294.63	275.30	239.07	72.310	63.517	47.135	24.550	15.424	12.128	6.4438	0.41268	2.3872	1.4799	0.26389	0.24816	47432.002
89	S	6886.3	1185.3	1145.6	294.67	275.34	239.11	72.342	63.549	47.167	24.582	15.450	12.154	6.4685	0.44221	2.4214	1.5182	0.30453	0.27221	47436.986
	↓	6915.8	1195.3	1156.5	298.87	279.75	243.74	74.359	65.570	49.127	26.363	16.236	12.901	7.1006	0.76816	2.6334	1.6834	0.35675	0.27785	47809.233
Th	K-S	7048.7	1216.5	1176.3	304.01	284.36	247.54	75.490	66.513	49.773	26.660	16.463	13.056	7.1454	0.70246	2.6032	1.6390	0.31109	0.23761	48688.836
	B-H	7048.7	1216.5	1176.3	304.01	284.36	247.54	75.490	66.513	49.773	26.660	16.456	13.048	7.1372	0.67222	2.5480	1.5697	0.22199	0.18508	48688.836
6d ¹ 7s ¹	G-L	7048.8	1216.7	1176.4	304.15	284.50	247.68	75.618	66.641	49.900	26.788	16.574	13.159	7.2451	0.77353	2.6459	1.6673	0.31463	0.25736	48706.683
	7s ₁	7048.9	1216.7	1176.5	304.18	284.54	247.72	75.652	66.674	49.934	26.818	16.597	13.188	7.2741	0.81497	2.7045	1.7347	0.38905	0.29837	48711.727
90	S	7078.8	1226.9	1187.5	308.48	289.04	252.45	77.717	68.745	51.948	28.659	17.410	13.962	7.9352	1.2108	2.9821	1.9820	0.54882	0.36070	49090.711
	↓	7078.8	1226.9	1187.5	308.48	289.04	252.45	77.713	68.741	51.943	28.654	17.398	13.950	7.9210	1.1654	2.8864	1.8649	0.40346	0.28243	49090.711
Pa	K-S	7212.4	1247.6	1206.8	312.79	292.83	255.41	77.998	68.835	51.736	28.084	16.848	13.345	7.2532	0.58466	2.5312	1.5570	0.24501	0.21926	49983.512
	B-H	7212.4	1247.6	1206.8	312.77	292.81	255.40	77.987	68.824	51.724	28.067	16.772	13.263	7.1607	0.47766	2.4264	1.4581	0.17175	0.18254	49983.512
5f ¹ 6d ¹ 7s ¹	G-L	7212.6	1247.7	1206.9	312.93	292.96	255.55	78.123	68.960	51.861	28.209	16.955	13.450	7.3548	0.67547	2.6156	1.6329	0.31548	0.27802	50001.607
	7s ₁	7212.6	1247.7	1206.9	312.91	292.95	255.54	78.113	68.950	51.849	28.193	16.886	13.377	7.2733	0.58479	2.5297	1.5588	0.25942	0.25070	50001.607
91	S	7212.7	1247.8	1207.0	312.96	293.00	255.59	78.153	68.990	51.891	28.238	16.977	13.471	7.3754	0.69196	2.6295	1.6512	0.32343	0.28090	50006.728
	↓	7212.7	1247.8	1207.0	312.94	292.98	255.58	78.143	68.980	51.879	28.222	16.909	13.399	7.2946	0.60229	2.5447	1.5726	0.26851	0.25460	50006.728
U	K-S	7378.5	1279.4	1238.0	322.09	301.81	263.80	80.923	71.574	54.115	29.927	17.586	13.978	7.6843	0.70153	2.6219	1.6129	0.24995	0.22243	51297.580
	B-H	7378.5	1279.4	1238.0	322.06	301.79	263.78	80.907	71.557	54.095	29.907	17.466	13.852	7.5425	0.54686	2.4811	1.4851	0.16610	0.18348	51297.580
5f ¹ 6d ¹ 7s ¹	G-L	7378.7	1279.5	1238.2	322.20	301.92	263.92	81.032	71.682	54.221	30.051	17.583	13.968	7.6585	0.65861	2.5885	1.5893	0.25512	0.25200	51315.898
	7s ₁	7378.7	1279.5	1238.2	322.20	301.92	263.92	81.078	71.728	54.269	30.081	17.712	14.102	7.8041	0.80755	2.7185	1.7060	0.32843	0.28437	51321.089
92	S	7409.3	1289.9	1249.5	326.62	306.56	268.79	83.124	73.785	56.276	31.927	18.534	14.893	8.4967	1.2507	3.0177	1.9648	0.47482	0.33754	51714.582
	↓	7409.3	1289.9	1249.5	326.58	306.52	268.76	83.096	73.756	56.243	31.883	18.335	14.683	8.2652	1.0018	2.8001	1.7679	0.34021	0.28154	51714.582
Np	K-S	7546.4	1311.6	1269.7	331.51	310.91	272.30	83.869	74.333	56.512	31.788	18.311	14.600	8.1047	0.81424	2.7508	1.6635	0.25306	0.22553	52631.459
	B-H	7546.4	1311.6	1269.7	331.47	310.87	272.27	83.845	74.308	56.484	31.750	18.145	14.425	7.9115	0.61080	2.5311	1.5090	0.16013	0.1845	52631.459
5f ¹ 6d ¹ 7s ¹	G-L	7546.6	1311.7	1269.8	331.64	311.05	272.44	83.994	74.457	56.636	31.912	18.413	14.701	8.2021	0.90217	2.7741	1.7429	0.32337	0.2845	52649.999
	7s ₁	7546.6	1311.7	1269.8	331.60	311.01	272.41	83.971	74.434	56.610	31.876	18.265	14.545	8.0311	0.72708	2.6423	1.6164	0.25015	0.2532	52649.999
93	S	7577.5	1322.3	1281.3	336.09	315.72	277.36	86.003	76.560	58.693	33.114	19.287	15.533	8.9387	1.3927	3.1140	2.0631	0.48332	0.3416	53056.036
	↓	7577.5	1322.3	1281.3	336.03	315.66	277.31	86.043	76.519	58.647	33.751	19.002	15.246	8.6259	1.0665	2.8464	1.7898	0.33374	0.2829	53056.036
Pu	K-S	7715.8	1343.7	1301.3	340.53	319.67	280.47	86.400	76.777	58.493	33.228	18.622	14.814	8.1363	0.62542	2.5817	1.5375	0.16712	0.19669	53985.820
	B-H	7715.8	1343.7	1301.3	340.53	319.67	280.43	86.366	76.641	58.453	33.173	18.323	14.562	7.8602	0.35227	2.3669	1.3636	0.10727	0.10846	53985.820
5f ¹ 6d ¹ 7s ¹	G-L	7716.0	1343.9	1301.5	340.67	319.75	280.57	86.492	76.767	58.579	33.299	18.722	14.912	8.2312	0.71123	2.6624	1.6173	0.23941	0.25793	54004.595
	7s ₁	7716.1	1343.9	1301.5	340.70	319.79	280.60	86.554	76.796	58.606	33.328	18.744	14.710	8.0088	0.49432	2.6770	1.6308	0.24750	0.26107	54009.938
94	S	7747.2	1354.5	1313.0	345.18	324.50	285.54	88.581	78.872	60.646	35.233	19.578	15.742	8.9735	1.2132	2.9976	1.9011	0.37518	0.30245	54418.446
	↓	7747.2	1354.5	1313.0	345.08	324.40	285.46	88.523	78.812	60.579	35.123	19.183	15.328	8.5259	0.77164	2.6784	1.6528	0.27811	0.28109	54418.446
Am	K-S	7887.5	1376.7	1333.7	350.22	328.98	289.18	89.381	79.468	60.920	35.116	19.318	15.406	8.5284	0.71616	2.6494	1.5752	0.16522	0.19861	55359.747
	B-H	7887.5	1376.7	1333.7	350.14	328.91	289.12	89.337	79.423	60.870	35.048	19.027	15.102	8.1983	0.39321	2.4054	1.3793	0.10115	0.18154	55359.747
5f ¹ 7s ¹	G-L	7887.7	1376.8	1333.9	350.35	329.12	289.32	89.505	79.593	61.045	35.240	19.416	15.503	8.6219	0.80100	2.7292	1.6545	0.23761	0.26014	55378.742
	7s ₁	7887.7	1376.8	1333.9	350.28	329.05	289.26	89.464	79.550	60.997	35.175	19.155	15.230	8.3283	0.52006	2.5250	1.4915	0.18226	0.24437	55378.742
95	S	7887.7	1376.9	1333.9	350.39	329.15	289.35	89.544	79.622	61.074	35.269	19.438	15.524	8.6423	0.81849	2.7440	1.6681	0.24584	0.26336	55384.156
	↓	7887.7	1376.9	1333.9	350.31	329.09	289.30	89.493	79.579	61.026	35.204	19.178	15.254	8.3513	0.54038	2.5426	1.5074	0.19053	0.24789	55384.156
Cm	K-S	8061.5	1410.5	1367.0	360.44	338.89	298.48	92.857	82.755	63.842	37.500	20.442	16.421	9.3248	1.1347	2.9301	1.7947	0.25257	0.23319	56753.050
	B-H	8061.5	1410.5	1367.0	360.36	338.81	298.42	92.807	82.703	63.784	37.422	20.122	16.088	8.9688	0.78020	2.6643	1.5697	0.14148	0.18763	56753.050
5f ¹ 6d ¹ 7s ¹	G-L	8061.7	1410.6	1367.2	360.53	339.06	298.65	93.010	82.908	63.995	37.652	20.561	16.538	9.4377	1.2366	3.0227	1.8852	0.33417	0.29623	56777.728
	7s ₁	8061.8	1410.7	1367.2	360.53	338.98	298.59	92.962	82.859	63.940	37.578	20.275	16.241	9.1227	0.92989	2.8024	1.7006	0.24285	0.26097	56777

原子構造計算 III

(continued)

Fm	K-S	↑	8774.4	1547.5	1501.8	400.19	377.35	334.52	104.77	93.899	73.508	44.972	22.602	18.165	10.274	0.97961	2.8292	1.6367	0.11485	0.19884	62531.843
		↓	8774.4	1547.5	1501.8	400.16	377.32	334.50	104.75	93.882	73.489	44.947	22.507	18.067	10.173	0.88427	2.7693	1.5901	0.10267	0.19573	62531.843
5f ¹ 7s ¹	B-H	↑	8774.6	1547.6	1502.0	400.32	377.48	334.66	104.89	94.023	73.632	45.096	22.710	18.273	10.381	1.0814	2.9250	1.7301	0.19209	0.26232	62552.112
		↓	8774.6	1547.6	1502.0	400.29	377.45	334.64	104.88	94.007	73.614	45.072	22.624	18.184	10.289	0.99691	2.8740	1.6905	0.18094	0.25928	62552.112
5f ¹ 7s ¹	G-L	↑	8774.6	1547.7	1502.0	400.36	377.52	334.70	104.92	94.052	73.661	45.125	22.733	18.295	10.403	1.1015	2.9419	1.7456	0.20069	0.26577	62557.905
		↓	8774.6	1547.7	1502.0	400.33	377.49	334.68	104.90	94.036	73.643	45.101	22.647	18.208	10.312	1.0178	2.8915	1.7065	0.18944	0.26269	62557.905
100	S	↑	8807.9	1559.0	1514.4	405.13	382.54	339.99	107.05	96.208	75.795	47.143	23.585	19.124	11.149	1.6267	3.2518	2.0079	0.31779	0.30729	63011.714
		↓	8807.9	1559.0	1514.4	405.08	382.50	339.96	107.02	96.180	75.765	47.103	23.433	18.969	10.989	1.4757	3.1637	1.9394	0.29599	0.30285	63011.714
Md	K-S	↑	8957.5	1582.8	1536.6	410.53	387.37	343.94	107.93	96.869	76.105	47.017	23.243	18.701	10.609	1.0223	2.8600	1.6458	0.10576	0.19929	64027.812
		↓	8957.5	1582.8	1536.6	410.52	387.36	343.93	107.92	96.860	76.095	47.004	23.195	18.651	10.557	0.97440	2.8308	1.6232	0.10010	0.19782	64027.812
5f ¹ 7s ¹	B-H	↑	8957.6	1583.0	1536.8	410.67	387.51	344.08	108.05	96.993	76.229	47.142	23.354	18.811	10.718	1.1276	2.9587	1.7415	0.18325	0.26296	64048.331
		↓	8957.6	1583.0	1536.7	410.66	387.49	344.07	108.05	96.985	76.220	47.130	23.310	18.766	10.672	1.0850	2.9337	1.7222	0.17802	0.26152	64048.331
5f ¹ 7s ¹	G-L	↑	8957.7	1583.0	1536.8	410.70	387.54	344.12	108.08	97.022	76.258	47.171	23.377	18.834	10.740	1.1482	2.9759	1.7573	0.19183	0.26645	64054.201
		↓	8957.7	1583.0	1536.8	410.69	387.53	344.11	108.07	97.014	76.249	47.159	23.333	18.790	10.695	1.1060	2.9513	1.7383	0.18654	0.26499	64054.201
101	S	↑	8991.3	1594.5	1549.3	415.53	392.62	349.48	110.22	99.195	78.413	49.213	24.226	19.661	11.485	1.6733	3.2821	2.0168	0.30669	0.30804	64515.864
		↓	8991.3	1594.5	1549.3	415.50	392.60	349.46	110.21	99.180	78.397	49.193	24.149	19.582	11.404	1.5976	3.2391	1.9836	0.29639	0.30594	64515.864
No	K-S	↑	9142.4	1618.5	1571.8	421.00	397.51	353.48	111.12	99.869	78.731	49.090	23.882	19.234	10.940	1.0626	2.8900	1.6544	0.09701	0.19979	65544.543
		↓	9142.4	1618.5	1571.8	421.00	397.51	353.48	111.12	99.869	78.731	49.090	23.882	19.234	10.940	1.0626	2.8900	1.6544	0.09701	0.19979	65544.543
5f ¹ 7s ¹	B-H	↑	9142.6	1618.7	1571.9	421.14	397.65	353.62	111.25	99.994	78.856	49.215	23.995	19.348	11.052	1.1713	2.9912	1.7522	0.17460	0.26365	65565.308
		↓	9142.6	1618.7	1571.9	421.14	397.65	353.62	111.25	99.994	78.856	49.215	23.995	19.348	11.052	1.1713	2.9912	1.7522	0.17460	0.26365	65565.308
5f ¹ 7s ¹	G-L	↑	9142.7	1618.7	1572.0	421.18	397.69	353.65	111.28	100.02	78.885	49.245	24.019	19.371	11.075	1.1924	3.0089	1.7684	0.18312	0.26717	65571.255
		↓	9142.7	1618.7	1572.0	421.18	397.69	353.65	111.28	100.02	78.885	49.245	24.019	19.371	11.075	1.1924	3.0089	1.7684	0.18312	0.26717	65571.255
102	S	↑	9176.6	1630.3	1584.6	426.05	402.82	359.07	113.43	102.21	81.059	51.310	24.864	20.194	11.817	1.7169	3.3115	2.0253	0.29589	0.30887	66040.872
		↓	9176.6	1630.3	1584.6	426.05	402.82	359.07	113.43	102.21	81.059	51.310	24.864	20.194	11.817	1.7169	3.3115	2.0253	0.29589	0.30887	66040.872
Lr	K-S	↑	9329.8	1655.2	1607.9	432.18	408.36	363.71	114.92	103.47	81.956	51.765	25.079	20.321	11.810	1.5720	3.2207	1.9198	0.20272	0.24339	67080.925
		↓	9329.8	1655.2	1607.9	432.18	408.36	363.71	114.92	103.47	81.956	51.765	25.079	20.320	11.809	1.5654	3.1949	1.8859	0.15373	0.20803	67080.925
5f ¹ 6d ¹ 7s ¹	B-H	↑	9330.0	1655.4	1608.1	432.31	408.50	363.84	115.04	103.59	82.078	51.888	25.190	20.433	11.920	1.6778	3.3164	2.0116	0.27761	0.30440	67101.907
		↓	9330.0	1655.4	1608.1	432.31	408.50	363.84	115.04	103.59	82.078	51.888	25.189	20.431	11.919	1.6720	3.2949	1.9842	0.24110	0.27928	67101.907
5f ¹ 7s ¹	G-L	↑	9330.0	1655.4	1608.1	432.34	408.53	363.88	115.07	103.62	82.107	51.917	25.213	20.455	11.942	1.6982	3.3327	2.0265	0.28651	0.30780	67107.920
		↓	9330.0	1655.4	1608.1	432.34	408.53	363.88	115.07	103.62	82.106	51.916	25.212	20.454	11.941	1.6923	3.3113	1.9994	0.25086	0.28376	67107.920
103	S	↑	9364.4	1667.2	1620.9	437.32	413.77	369.41	117.28	105.86	84.342	54.050	26.098	21.318	12.722	2.2617	3.6518	2.3039	0.43644	0.36481	67585.161
		↓	9364.4	1667.2	1620.9	437.32	413.77	369.41	117.28	105.86	84.341	54.049	26.097	21.316	12.719	2.2508	3.6034	2.2427	0.35342	0.31369	67585.161

(b)

			-E _{1s}	-E _{2s}	-E _{2p}	-E _{3s}	-E _{3p}	-E _{3d}	-E _{4s}	-E _{4p}	-E _{4d}	-E _{4f}	-E _{5s}	-E _{5p}	-E _{5d}	-E _{5f}	-E _{6s}	-E _{6p}	-E _{6d}	-E _{7s}	-E _{total}
Ac	K-S	↑	6885.7	1184.7	1145.0	294.13	274.80	238.57	71.825	63.032	46.650	24.064	14.981	11.693	6.0310	0.12345	2.1493	1.2765	0.15244	0.18224	47414.392
		↓	6885.7	1184.7	1145.0	294.12	274.79	238.56	71.822	63.029	46.646	24.059	14.955	11.663	5.9955	0.08418	2.1088	1.2410	0.13468	0.17524	47414.392
5f ¹ 7s ¹	B-H	↑	6885.9	1184.9	1145.2	294.26	274.93	238.71	71.950	63.158	46.775	24.189	15.089	11.800	6.1348	0.21415	2.2376	1.3618	0.22452	0.24195	47432.058
		↓	6885.9	1184.9	1145.2	294.26	274.93	238.70	71.947	63.154	46.772	24.184	15.065	11.773	6.1036	0.18110	2.2046	1.3334	0.21076	0.23673	47432.058
7s ¹	G-L	↑	6885.9	1184.9	1145.2	294.30	274.97	238.75	71.980	63.188	46.805	24.218	15.112	11.822	6.1554	0.22922	2.2514	1.3743	0.23155	0.24456	47437.050
		↓	6885.9	1184.9	1145.2	294.30	274.96	238.74	71.977	63.184	46.802	24.213	15.088	11.795	6.1244	0.19646	2.2189	1.3464	0.21808	0.23953	47437.050
89	S	↑	6915.4	1194.9	1156.1	298.45	279.33	243.32	73.944	65.155	48.712	25.946	15.871	12.545	6.7709	0.55293	2.4989	1.5815	0.32930	0.28028	47809.524
		↓	6915.4	1194.9	1156.1	298.44	279.32	243.31	73.938	65.149	48.705	25.936	15.821	12.491	6.7073	0.48425	2.4360	1.5285	0.30433	0.27334	47809.524
Th	K-S	↑	7047.9	1215.8	1175.5	303.21	283.56	246.75	74.713	65.736	48.996	25.876	15.747	12.353	6.8489	0.23392	2.2563	1.3448	0.16119	0.18660	46889.290
		↓	7047.9	1215.8	1175.5	303.20	283.55	246.74	74.706	65.728	48.987	25.864	15.686	12.287	6.4071	0.15098	2.1765	1.2767	0.13062	0.17620	46889.290
5f ¹ 7s ¹	B-H	↑	7048.1	1215.9	1175.7	303.35	283.70	246.88	74.838	65.860	49.120	26.000	15.853	12.458	6.5863	0.32372	2.3422	1.4283	0.23317	0.24660	48707.180
		↓	7048.1	1215.9	1175.7	303.33	283.69	246.88	74.830	65.853	49.112	25.988	15.798	12.399	6.5181	0.25356	2.2770	1.3734	0.20883	0.23839	48707.180
7s ¹	G-L	↑	7048.2	1216.0	1175.7	303.38	283.74	246.92	74.867	65.890	49.150	26.029	15.875	12.480	6.6066	0.33930	2.3561	1.4409	0.24046	0.24933	48712.240
		↓	7048.2	1216.0	1175.7	303.3															

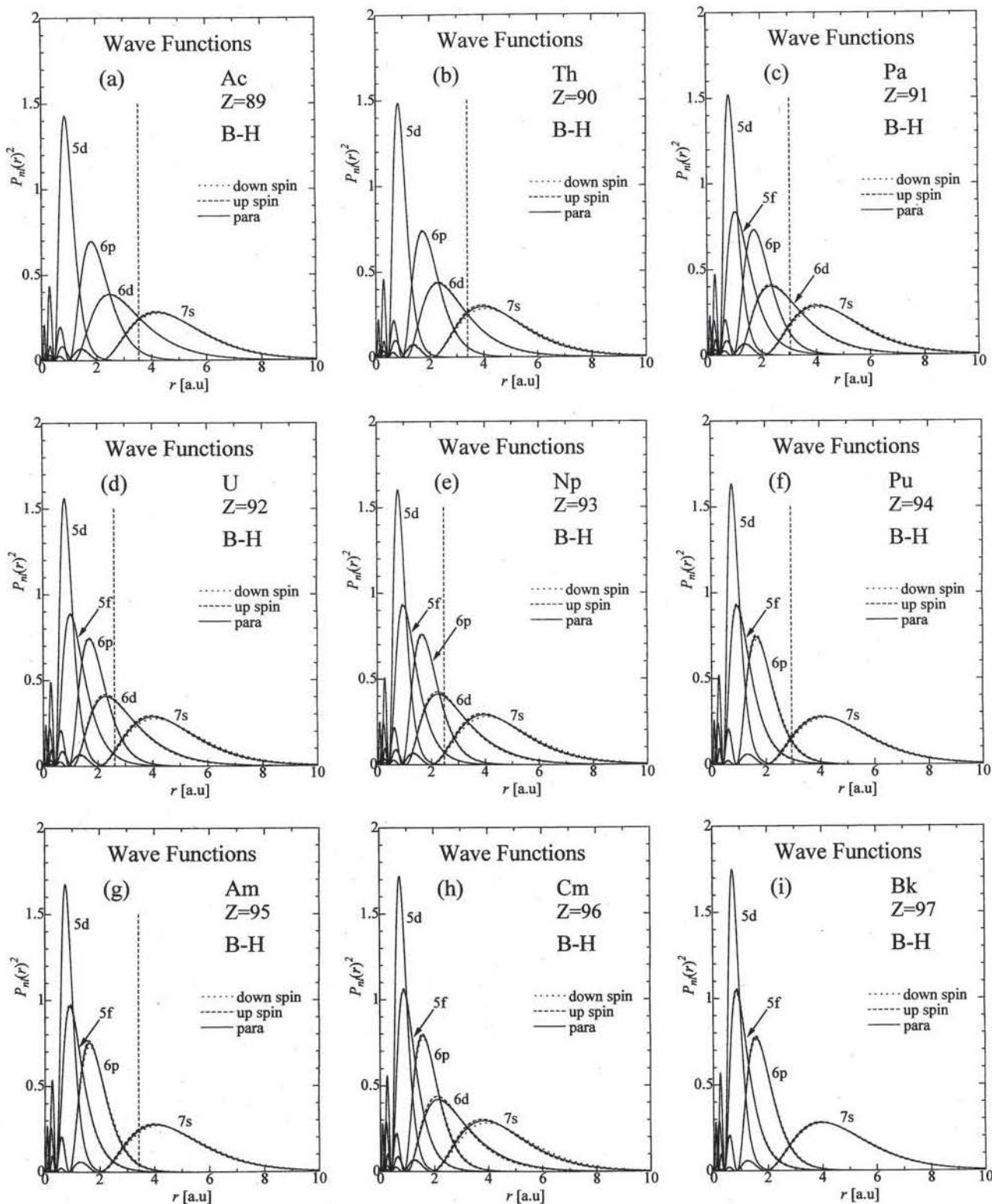
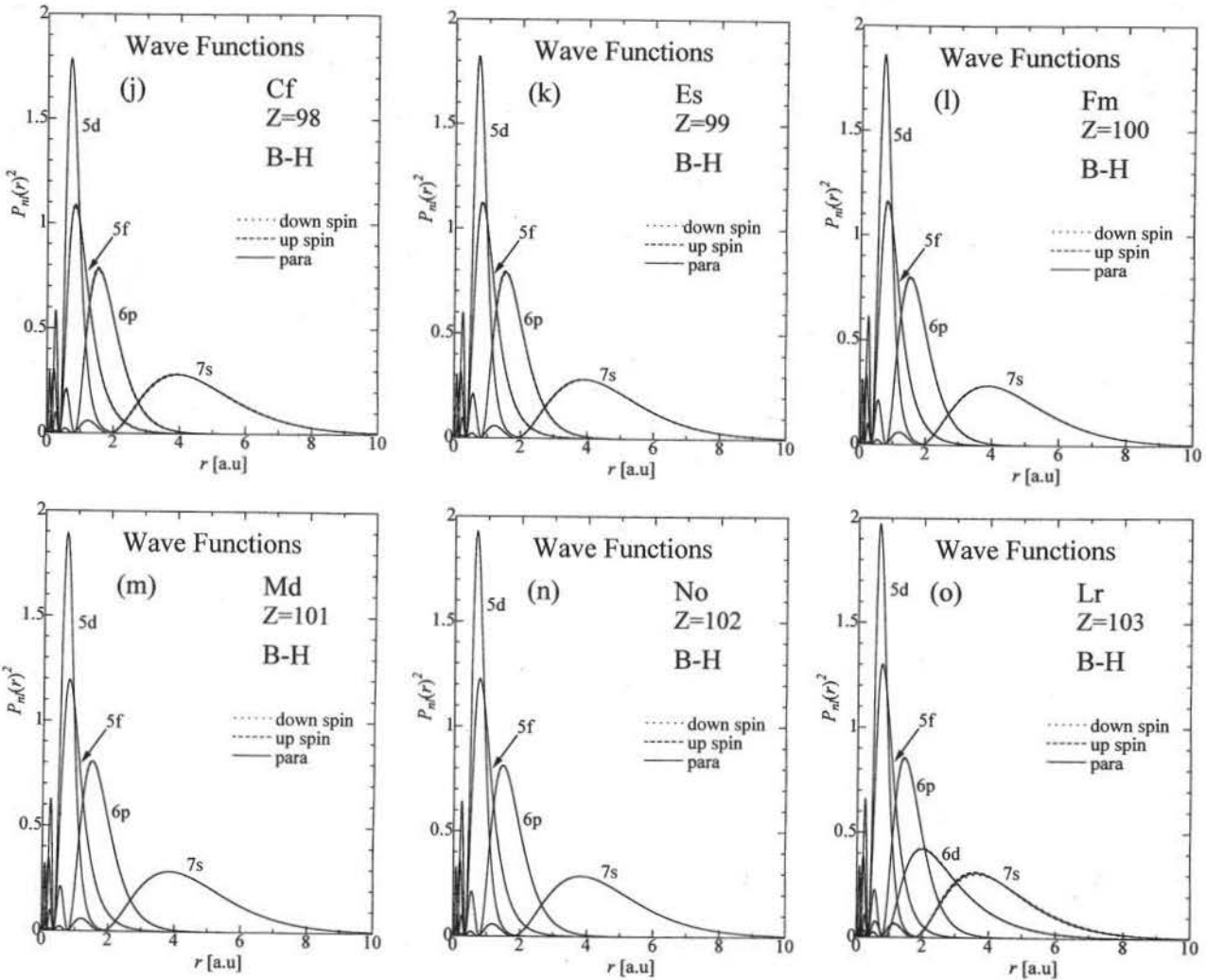


Fig. 3 The radial wave functions of all actinide atoms obtained assuming the configuration in Tables I(a) and II(a) are shown as a function of r for 5d, 5f, 6p, 6d and 7s states, in which B-H is used for the exchange-correlation energy. The vertical dashed lines denote the half position of the nearest neighbor distance in the crystal of each atom.

(continued)



よび7s 準位は両隣に比べて、少し下がっている。Ac と Th の電子配置はそれぞれ $6d^1 7s^2$, $6d^2 7s^2$ であり、両原子とも 5f 電子を持っていない。Ac から Z が 1 増えて Th になると、Th では Ac に比べて、6d 電子が内側に引きつけられてその準位を下げる。そのとき、6d 波動関数も縮む。また、Fig. 3 からわかるように、6d 電子と 7s 電子の分布は重なっているため、このときの核電荷の 1 の増は、増えた 1 個の 6d 電子により完全には遮蔽されず、その効果は 7s 電子にも及ぶ。このため、Ac に比べて、Th の 7s 準位も下がる。しかし、Pa では電子配置が $5f^2 6d^1 7s^2$ なので、これらの中で最も内側に存在する 5f 電子が核電荷の増加分を静電遮蔽するため、6d, 7s の両準位とも、Th に比べて上がる。これは、6d, 7s の波動関数にも反映しており、実際に、Fig. 3 に示すように、Th のこれらの波動関数は両隣の原子に比較して収縮していることがわかる。

2.1.2 フェロ配置

Table I(a) に示した配置にフントの法則に従う スピン分極を入れて、計算して得られた各軌道のエネルギー準位を Table II(a) に示した。この場合についても、パラ配置のときと同様、Ac, Th, Pa, U, Np, Cm については、6d 軌道の電子を 5f 軌道に移して 6d 軌道を空にしたときのエネルギー準位も計算した。それを Table II(b) に示した。Table II(a) の中で、B-H の交換・相関エネルギーを用いて得られたエネルギー準位を図にしたものが Fig. 2 である。Fig. 2 では比較のために、パラ配置におけるエネルギー準位も示している。この配置におけるエネルギー準位が、スピンにより図のように分裂するのは、上向きスピンを持つ電子の個数が下向きスピンのものより多いということから明らかである。

Table I(a) と Table II(a) の全エネルギーを比較すると、パラ配置よりフェロ配置の方が全エネルギーが下がっていることがわかる。さらに、Table

Table III The lowerings of the total energies due to the spin polarization, given by $E_{\text{total}}(\text{ferro}) - E_{\text{total}}(\text{para})$, are shown for all actinide atoms with the configurations given in Tables I(a) and II(a). The values in () denote those for $5f^7 7s^2$ configurations computed using Tables I(b) and II(b).

Ac 6d7s ² 89 -0.008 (-0.008)	Th 6d ² 7s ² 90 -0.032 (-0.035)	Pa 5f ² 6d7s ² 91 -0.059 (-0.082)	U 5f ³ 6d7s ² 92 -0.115 (-0.150)	Np 5f ⁴ 6d7s ² 93 -0.193 (-0.240)
Pu 5f ⁶ 7s ² 94 -0.353	Am 5f ⁷ 7s ² 95 -0.490	Cm 5f ⁷ 6d7s ² 96 -0.562 (-0.365)	Bk 5f ⁹ 7s ² 97 -0.256	Cf 5f ¹⁰ 7s ² 98 -0.166
Es 5f ¹¹ 7s ² 99 -0.094	Fm 5f ¹² 7s ² 100 -0.042	Md 5f ¹³ 7s ² 101 -0.011	No 5f ¹⁴ 7s ² 102 -	Lr 5f ¹⁴ 6d7s ² 103 -0.009

IIIに示したように、両配置における全エネルギーの差は、アクチニド原子のシリーズにおける両端付近の原子で小さく、中央付近の原子で大きくなっている。これは、スピン分極が大きいほど全エネルギーが下がって安定になることを意味する。従って、Cmについてこの傾向が特に強く、このため、Fig. 3に示したようにCmの7s波動関数がスピンにより大きい分裂を示す。また、Cmの5f波動関数のピークはその両隣のAm, Bkより高く、局在する傾向が強いことを示す。以上のことは、希土類原子についても見られた。

次に、相違点について述べる。5f単位と7s単位を比べてみると、Fig. 2からわかるように、PaからCmまでの原子については、電子がなにも占有されていない5f下向きスピン単位が、閉殻となっている

7s単位よりも低くなっている。これは、パウリの原理に矛盾し、仮定した電子配置と得られた結果が自己矛盾を起こしている。また、5f下向きスピン単位と6d単位についても、AcからUまでの原子について同じような自己矛盾が起こっている。これは、Table II(a)からわかる。希土類原子では、こんな自己矛盾は、電子配置に5d電子を持つ場合La, Ce, Gdについてのみ起きた。しかし、アクチニド原子では、6d電子を持たない場合も含め、そのシリーズの前半の全ての原子で起きている。これが今回の計算とIIにおけるものとの最大の相違点である、と同時に理論の稚拙さの露呈にもなっている。また、Table II(a)に示した配置は、実験から求められたものなので、これは基底状態になっているはずである。しかし、全エネルギーの比較より、計算結果は、少なくともAc, Th, Pa, U, Np, Cmについては、そこに挙げた配置が基底配置にはなっていないことを示している。これは、実験事実と矛盾している。

これらのパウリの原理との矛盾の拡大および実験事実との矛盾は、原子構造計算において何か重要な要因を取りこぼしていることに起因すると考えられる。その要因として、考えられる中で最も重要と思われるのは相対論的效果である[8, 9]。この効果を考慮に入れた方程式(Dirac方程式)を解くことによって、これらの矛盾は解消されると思われる。上で述べたLa, Ce, Gdとの比較は、アクチニド原子については希土類原子に対してより、相対論的效果が、もっと大きい効果を与えると解釈すべである。相対論的效果は、大きいZを持つ原子に対して程重要であることはよく知られているので、この解釈は妥当であると考えられる。

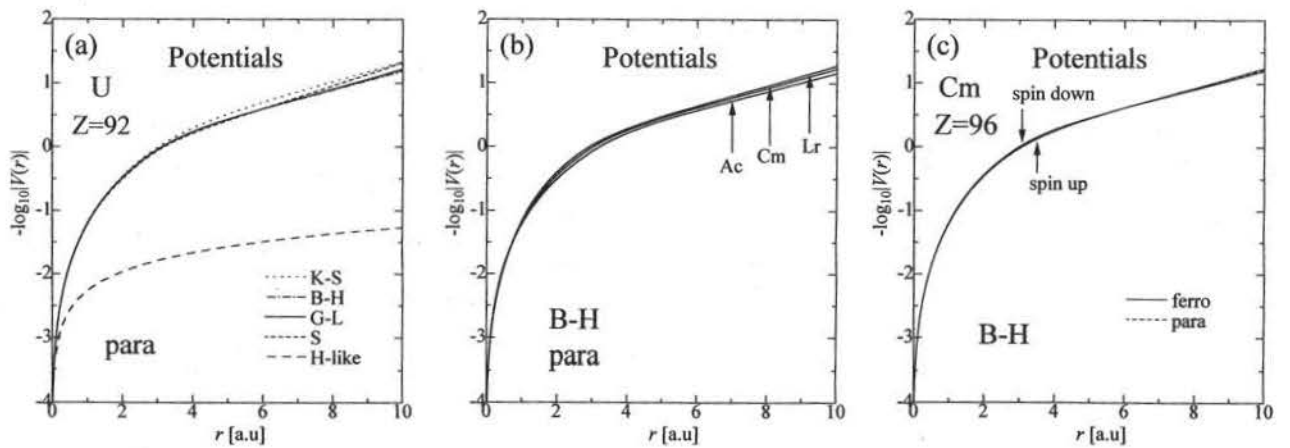


Fig. 4 The potentials obtained from the self-consistent calculations are compared for three cases. (a) exchange (-correlation) dependences of U potentials without the spin polarization, (b) comparison of potentials of Ac, Cm and Lr without the spin polarization, (c) spin dependences of potentials of Cm. "H-like" means the hydrogen-like potential given by $-2Z/r$.

原子構造計算 III

この相対論的效果については、樋口、長谷川により調べられ[9]、この効果がアクチニド原子に対し特に大きく、その結果、s軌道のエネルギー準位は下がりf軌道のものは上がることが確認されている。これより、Fig. 3に示した7s軌道は収縮し5f軌道は広がる。このため、アクチニド原子が結晶を作ったときは、6d、7sに加えて5f電子も電気伝導に関与してくることが予想され、5f電子は希土類原子の4f電子とは異なる性格を持つ。5f殻は開いているので、5f電子は磁性にも関与し、磁性と伝導の間の相関により、アクチニド原子を含む結晶は多彩な物理的性質を示すことが推測される。

2.2 ポテンシャル

原子構造計算から得られた、自己無撞着なポテンシャルを Fig. 4に示した。この結果は、希土類原子について得られたものと同じ傾向を示している。従って、それらの解釈もIIで論じたのと同じであり、ここでは割愛する。

3. まとめ

本論文では、アクチニド原子について原子構造計算を行い、交換・相関項に依存したエネルギー準位の違い、スピンを考慮に入れたときのエネルギー準位の分裂と全エネルギーの降下およびそれらの電子配置に関する依存性などを調べた。その結果、次のことが確認された。

(1) アクチニド原子における、各軌道のエネルギー準位、波動関数およびポテンシャルの特徴は、細かく見れば相違点も存在するが全体的には、希土類原子についてのものとよく似ている。

(2) 実験から決められた基底配置に6d電子が存在する原子については、本論文の計算ではそれが基

底配置にならなかった。また、仮定した配置と得られた結果との間の自己矛盾が、希土類原子の場合に比べて、さらに拡大した。これらの原因を究明するためには、相対論的效果を調べるのが重要である。希土類原子でも相対論的效果は重要だが、アクチニド原子ではさらに重要であることが予想される。

参考文献

- [1] A. Narita and H. Kobayashi: 秋田高専研究紀要, **31**, 114, 1996. この論文をIと引用する。
- [2] 成田 章, 大石浩司: 秋田高専研究紀要, **32**, 109, 1997. この論文をIIと引用する。
- [3] V.L. Moruzzi and F.F. Janak and A.R. Williams: "Calculated Electronic Properties of Metals", Pergamon Press Inc, 1978.
- [4] E.K.U. Gross and R.M. Dreizler: "Density Functional Theory", Plenum Press, 1995.
- [5] F. Herman and S. Skillman: "Atomic Structure Calculations", Printice-Hall, 1963.
- [6] J.C. Slater: "The Calculation of Molecular Orbitals", John Wiley & Sons, Inc, 1979.
- [7] D.R. Lide: "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 76th Edition, CRC Press, 1995. Pa, Pu, Cmの基底配置ははっきり定まっているわけではない。
- [8] D. Liberman, D.T. Cromer and J.T. Waber, Computer Phys. Commun, **2**, 107, 1971.
- [9] 樋口雅彦, 長谷川 彰: 新潟大学情報処理センター年報, **5**, 3, 1994.