

# 原子構造計算 IV

## —アクチニド原子に対する相対論的效果—

成田 章・大石 浩司\*・鎌田 慎也\*\*

### Atomic Structure Calculations. IV

#### —Relativistic effect on actinide atoms—

Akira NARITA, Hiroshi OISHI\* and Shin-ya KAMADA\*\*

(1997年11月28日受理)

The self-consistent relativistic atomic structure calculations are performed for first eight atoms of the actinide series based on the local density approximation, in which the exchange-correlation energy due to Gunnarsson and Lundqvist is assumed, the Latter approximation is adopted and also the balanced spin configurations are assumed. The calculated results are compared with the experimental ones. For the orbital energy levels, relatively good fits with experiment are obtained. The discrepancies found in our previous work for the orbital and total energies are partly removed in quality and are also considerably improved in quantity. However, the discrepancies are still remained while reduced.

#### 1. はじめに

本論文では、前回は行ったアクチニド原子についての原子構造計算の続きを行う[1]。以下では文献[1]をIIIと引用する。IIIでは、局所密度汎関数の方法を用いて自己無撞着な計算を数値的に実行した。そこでは相対論的效果は考慮しなかった。また、そのときスピン分極がない場合とHundの規則に従うスピン分極がある場合について計算を行った。しかし、両方の場合において計算結果にまずい点があった。スピン分極がない場合についてその主なものを列挙すると次のようなものである。

1)  $5f^n 6d^1 7s^2$ 型の基底配置を持つ原子(Ac, Pa, U, Np, Cm)について、2つの電子配置( $5f^{n+1} 7s^2$ と $5f^n 6d^1 7s^2$ )の全エネルギーを計算して比較したところ、 $5f^{n+1} 7s^2$ の方が低かった。これは、 $5f^n 6d^1 7s^2$ が基底配置であるという実験事実と矛盾する。

2) AcとThについて、実験による基底配置(Ac:  $6d^1 7s^2$ , Th:  $6d^2 7s^2$ )を仮定して行った計算から得ら

れた $5f$ ,  $6d$ ,  $7s$ 準位の軌道エネルギーの順番は  $E_{5f} < E_{6d} < E_{7s} < 0$ であった。この結果は明らかに自己矛盾を示している。何故なら、仮定した配置では $5f$ 軌道は空で電子は存在していないにもかかわらず、得られた結果ではそのエネルギー準位は、占有されている $6d$ ,  $7s$ 軌道の準位の下に位置しているからである。

3) ThとUについては、各軌道エネルギーの値は実験的にはX線吸収スペクトルの解析から得られている[2]。実験値と計算値とを比較したところ、あまり満足のいくものではなかった。

IIIでは、これらの食い違いの要因として、軌道分極や相対論的效果が考慮されていなかったことを挙げ、相対論的效果は原子番号の増加と共に大きくなることが知られているので特に後者が重要であることを指摘し、その効果を調べることを今後の課題としておいた。 $1s$ 軌道を回る電子の質量は、Uについてはその静止質量の1.35倍に重くなることが知られている。これより相対論的效果はかなり大きいと言える。そこで今回の原子構造計算では、相対論的效果を取り入れた計算を行い、上に挙げた食い違いが

\* 秋田高専専攻科学生, \*\*秋田高専学生

どの程度解消されるかを実験結果との比較を行いな  
がら調べることにした。

## 2. 計算方法

今回の原子構造計算においても、IIIで行ったのと同  
じ局所密度汎関数の方法(以下 LDA と略)に基づ  
いて HFS (Hartree-Fock-Slater) 型の方程式を自  
己無撞着に解くという計算を数値的に行う。ただし、  
交換・相関エネルギーは Slater によるものではなく  
Gunnarsson-Lundqvist によるものを用いる。また、  
Latter 近似を取り入れる。これらの方法等の詳細に  
ついては文献[3-9]を参照して戴きたい。

よく知られているように、相対論的效果が取り込  
まれているのは Dirac 方程式であり、その効果は質  
量速度項、Darwin 項およびスピン軌道相互作用の  
項の3つに分類されている。質量速度項は全ての軌  
道エネルギーを非相対論における場合より下げるよ  
うに働き、特に s 軌道に対してその効果が大きく p,  
d, f 軌道に対する順に小さくなる。Darwin 項は殆ど  
s 軌道に対してのみその効果を与え、エネルギー準  
位を上げるように働く。スピン軌道相互作用は s 軌  
道には殆ど影響を与えず、p, d, f 軌道に対してはそ  
れぞれの準位を  $j = l \pm 1/2$  に応じて2つの準位に  
分裂させる。しかし、これらの効果は水素原子型の  
ような簡単な場合にわかっていることであって、多  
電子原子においては電子間にクーロン相互作用があ  
るため、この多体効果と相対論的效果が合わさ  
った効果が現れると予想される。従って、一口に相  
対論的效果と言っても、水素原子型の場合のように  
単純ではない。原子構造計算における相対論的效果  
を詳細に調べるために、以下では次の3種類の計  
算を行い比較検討する。

- これまでと同じ非相対論的な計算[3, 4] (以下 NR と略)。
- 相対論的效果のうち質量速度項と Darwin 項の  
効果だけを考慮しスピン軌道相互作用は取り入  
れない計算(以下 K-H と略)。この場合の計算  
は Koelling-Harmon によるものを用いる  
[10]。それは、一電子状態を指定する量子数は  
a)の場合と同じく  $n, l, m, m_s$  である、という  
特徴をもつ。
- 相対論的效果の全てを考慮した計算(以下  
Dirac と略)。これについては、Loucks の著書  
に記述されている Dirac 方程式を採用してそ

れを解いた[11]。量子数は  $n, (ls)j, j_z$  である。

これら a), b), c)において、スピン分極は考慮しな  
いでパラ配置を仮定して計算する。

## 3. 電子配置のエネルギー準位についての値

冒頭で述べた1)について実験との詳細な比較を考  
えるとき、知らなければならないことはそれぞれの  
電子配置についてのエネルギー準位の実験値であ  
る。これは、我々の計算で得られる全エネルギーに  
対応する。アクチニド系列のすべての原子について、  
電子配置のエネルギー準位を Fig. 1 に示した。これ  
は、Brewer[12]により表にまとめられたものをグラ  
フにしたもので、示されたデータの一部は分光学的  
スペクトル解析から得られた実験値であるが、残り  
の半分以上は彼により分光学的実験値とアクチニド  
金属の熱力学的データを組合わせて評価された値で  
ある。この種の評価は、Martin[13], Nugent と  
Sluis[14]らによってもなされていて、殆ど同じ値が  
得られている。Fig. 1 に示された電子配置のエネル  
ギー準位に対応する値には実験値と評価値があり、  
それらをその度に区別して言及するのは面倒なので  
以下ではそれらを Brewer の値ということにする。  
Fig. 1 では、基底配置のエネルギー準位を原点とし  
て測ったとき、 $40 \times 10^3 [\text{cm}^{-1}]$ より低い位置に存在  
する電子配置の準位のみが示されている。ただし、  
各配置には Russell-Saunders の記号 $^{2S+1}L_J$ で表さ  
れる複数個の状態が含まれるが、その中で Hund の  
規則で定められる最低エネルギーの状態の準位が示  
されている。

Fig. 1 からわかるように、IIIで調べた電子配置 $5f^6$   
 $7s^2$ の準位の位置は原子により様々である。Ac, Th  
についてはその配置の準位が基底配置よりも非常に  
高いところにあり、それらの間には多くの励起配置  
が存在することがわかる。本来、各配置のエネルギ  
ー準位について Brewer の値と比較検討しようとし  
るならば、図に示されたすべての配置について計  
算をするべきであるが、今回の計算では2配置、つま  
り基底配置と励起配置の一つ、に限ることにする。  
また、IIIにおいて矛盾点が多くみられたアクチニド  
系列の中のシリーズ前半の原子について原子構造計  
算を行う。それぞれの原子について計算を行う配置  
は次のものである。

	基底配置	励起配置
Ac	$6d^1 7s^2$	$6d^2 7s^1$
Th	$6d^2 7s^2$	$5f^1 6d^1 7s^2$

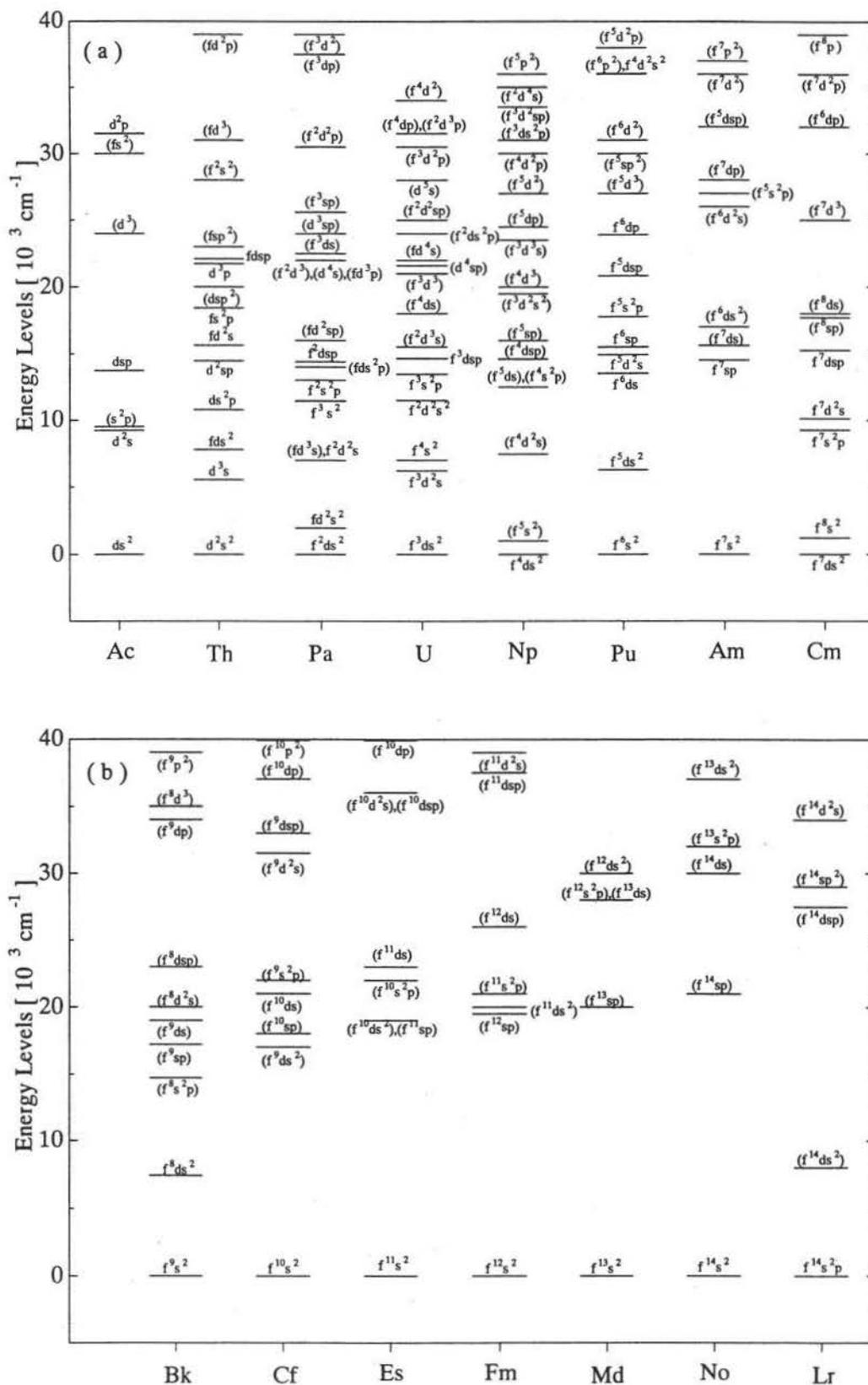


Fig. 1 The lowest energy levels of each electronic configuration in all neutral actinide atoms are shown. These data are cited from Brewer's paper [12], and those without and with parentheses are, respectively, the spectroscopically determined experimental levels and the estimated ones by him. (a) Ac~Cm, (b) Bk~Lr.

Pa, U, Np, Cm	$5f^n 6d^1 7s^2$	$5f^{n+1} 7s^2$
Pu, Am	$5f^n 7s^2$	$5f^{n-1} 6d^1 7s^2$

ここで、Acの励起配置として $6d^2 7s^1$ を採用したのは $5f^1 7s^2$ のエネルギー準位が非常に高いからである。

#### 4. 計算結果と考察

##### 4. 1 電子配置のエネルギー準位

それぞれの原子について、NR, K-H, Diracの3種類の計算から求められた全エネルギーとFig. 1におけるBrewerの値がTable Iに示されている。Table IではBrewerの値はExpと表されている。全エネルギーは§3で選ばれた配置について計算したものであり、3種類の計算のそれぞれにおいて、実験での基底配置における全エネルギーを基準としている。計算から求められた元の全エネルギーはTable IIの最下行に示されており、Table Iのものはそれらをまとめ直したものである。Table Iにおいて計算値とBrewerの値とを比較してみる。NRに比べてK-Hによる結果は大幅に改善されてBrewerの値に近づいていることがわかる。Diracではさらに改善されている。これより、相対論的効果の導入によって実験結果により良く合うようになったこと、およびアクチニド原子ではスピン軌道相互作用も重要であることがわかる。両者の一致は、Ac, Pa, Thでは比較的良いが、Cmについては良くない。つまり、シリーズの始まりの方では比較的良いが、中央では良くないと言える。これはスピン分極の効果を考慮していないためであると推測される。何故なら、IIIでも指摘したように、この効果は中央のCmにおいて最も大きいからである。

次に、計算による基底配置は実験による基底配置と一致するのか、ということについて議論する。Table IのNpとCmについての結果は、 $5f^{n+1} 7s^2$ 型の配置の方が実験による基底配置 $5f^n 6d^1 7s^2$ よりエネルギーが低いことを示している。従って、NpとCmについては§1で述べたまずい点1)は、量的には相当改善されているが質的には改善されていないことがわかる。ただし、Uについては、K-HではNp, Cmの場合と同様のことが見られるが、Diracでは僅差で逆転し実験と合う基底配置が得られている。他の原子では、計算による基底配置はTable Iからは実験による基底配置に一致しているように見える。これが本当なのかどうかを調べるために、例えばThについて、 $5f^x 6d^{2-x} 7s^2$ という配置を考え、 $x$ を0から1まで連続的に変化させて全エネルギーを計

**Table I** The calculated total energies of selected excited configurations due to three kinds of calculations are compared with the experimental ones for the actinide atoms, in which the total energies are measured from those of the ground configuration. Unit is  $10^3 \text{ cm}^{-1}$ .

Atom	Configuration	Total Energy [ $10^3 \text{ cm}^{-1}$ ]			Exp. [ $10^3 \text{ cm}^{-1}$ ]
		NR	K-H	Dirac	
Ac	$6d^1 7s^2$	0	0	0	0
	$6d^2 7s^1$	-1.874	13.856	12.253	9.217
Th	$6d^2 7s^1$	0	0	0	0
	$5f^1 6d^1 7s^2$	-38.013	0.57	2.358	7.795
Pa	$5f^2 6d^1 7s^2$	0	0	0	0
	$5f^3 7s^2$	-28.324	5.968	7.478	11.445
U	$5f^3 6d^1 7s^2$	0	0	0	0
	$5f^4 7s^2$	-38.346	-1.613	0.011	7.021
Np	$5f^4 6d^1 7s^2$	0	0	0	0
	$5f^5 7s^2$	-48.098	-8.755	-7.024	(1.)±1
Pu	$5f^5 7s^2$	0	0	0	0
	$5f^4 6d^1 7s^2$	57.646	15.653	13.827	6.314
Am	$5f^7 7s^2$	0	0	0	0
	$5f^6 6d^1 7s^2$	67.030	22.315	11.223	(17.)±1
Cm	$5f^7 6d^1 7s^2$	0	0	0	0
	$5f^8 7s^2$	-76.29	-28.758	-17.181	1.214

算してみた。そして $x$ の途中の値でそれが極小値を持つかどうかを調べた。このようなことを8個の原子について行いその結果をFig. 2に示した。この図より、Th, Uについては、 $x$ が0と1の中間の値で全エネルギーが極小となり、計算上の基底配置は実験によるものと一致しないことがわかる。その $x$ の値は、ThではK-Hについては $x = 0.45$ , Diracについては $x = 0.33$ である。Diracではスピン軌道相互作用が入っている分だけ極小を与える $x$ の値が、実験による基底配置の側へ近づく傾向を示している。EuとGdを除くと、希土類原子に対するK-HとDiracによる計算結果には殆ど差がないことを考慮すれば[17], 原子番号の大きいアクチニド原子ではスピン軌道相互作用の効果がさらに効いていることがわかる。

今回の計算方法において、全エネルギーが最低となるときの配置をLDA基底配置(LDA ground con.)とよぶことにする[4]。Table IIには、それぞれの原子についてこのLDA基底配置を表す $x$ の値も示されている。ただし、そこに示したLDA基底配置が正しいという証明は今のところない。何故なら、ここでは§3で選んだ2つの配置の間でしか全エネルギーを計算していないからである。

##### 4. 2 軌道のエネルギー準位

AcからCmまでの原子についての原子構造計算から得られた軌道エネルギーの値をTable IIに示した。ここでは、§1の2), 3)で述べたことについて論ずる。最初Thの計算結果について考察することにする。それをTable II(b)に示す。Thの基底配置 $6d^2 7s^2$ についての軌道エネルギーの計算値を同じ表

原子構造計算 IV

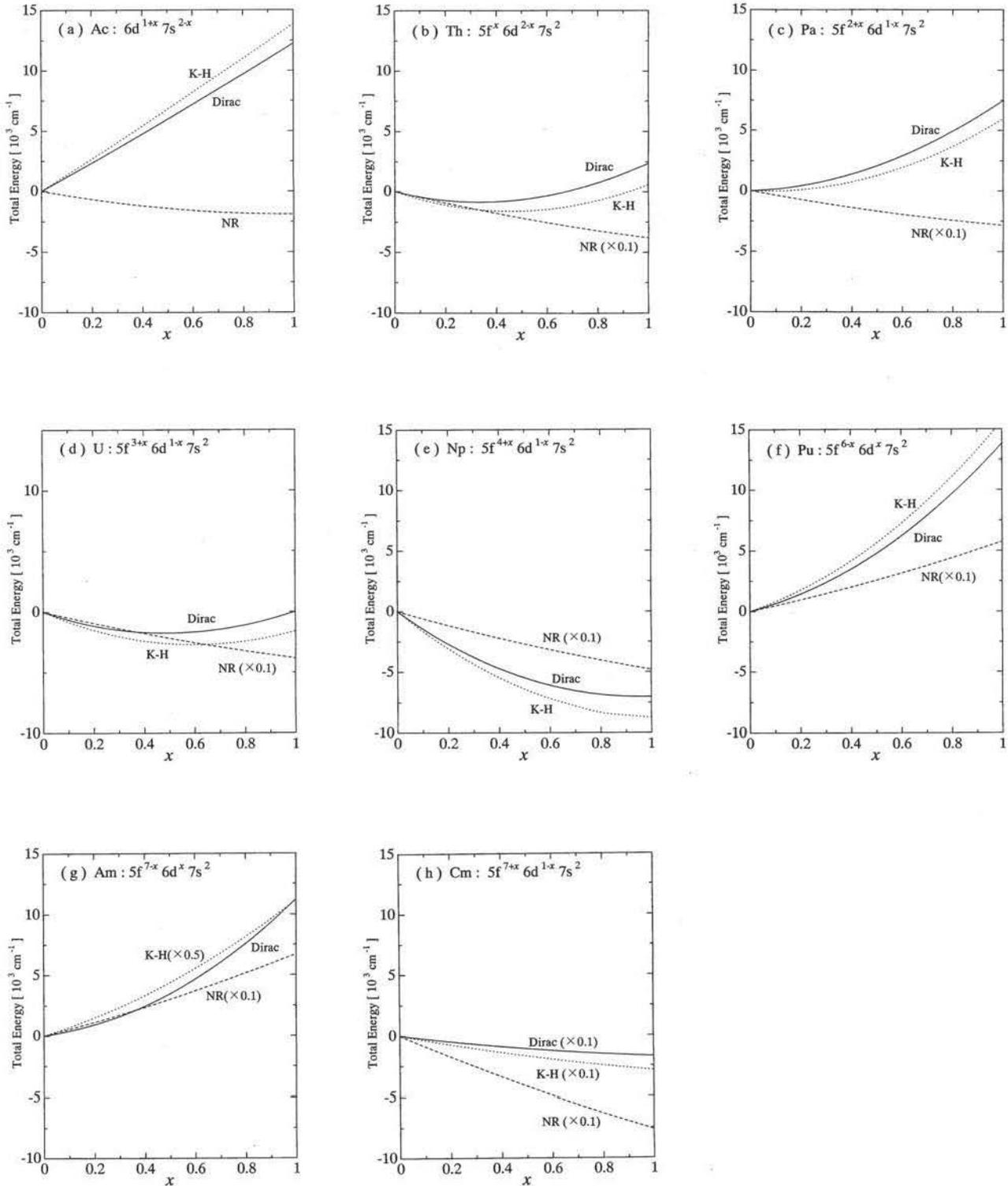


Fig. 2 The total energies calculated for the intermediate configurations between two selected ones are plotted for first eight atoms in the actinide series as a function of  $x$  indicating the intermediate degree. The total energies calculated for the experimental ground configuration are chosen as origin for each calculation of NR, K-H and Dirac. (a) Ac, (b) Th, (c) Pa, (d) U, (e) Np, (f) Pu, (g) Am, (h) Cm.

**Table II** The calculated orbital and total energies of neutral actinide atoms due to three kinds of calculations are shown for selected and LDA ground configurations, and they are compared with the experimental orbital energies of Th and U for the ground configuration. Unit is Ryd.

(a) Ac

$-E_{nl}$ [ Ryd ]	$6d^1 7s^2$		LDA ground con. : $6d^{1+x} 7s^{2-x}$			$6d^2 7s$	
	NR	NR ( $x = 1.00$ )	K-H ( $x = 0.00$ )	Dirac ( $x = 0.00$ )	K-H	Dirac	
$1s_{1/2}$	6886.3	6886.2	7857.7	7850.5	7857.7	7850.5	
$2s_{1/2}$	1185.3	1185.2	1449.8	1447.9	1449.8	1447.8	
$2p_{1/2}$	1145.6	1145.5	1216.8	1394.7	1216.8	1394.6	
$2p_{3/2}$				1156.0		1155.9	
$3s_{1/2}$	294.72	294.60	361.60	360.98	361.55	360.92	
$3p_{1/2}$	275.39	275.26	296.45	336.86	296.39	336.80	
$3p_{3/2}$				282.35		282.29	
$3d_{3/2}$	239.16	239.04	237.21	243.65	237.16	243.59	
$3d_{5/2}$				232.40		232.34	
$4s_{1/2}$	72.394	72.271	89.875	89.657	89.825	89.598	
$4p_{1/2}$	63.601	63.478	68.577	78.917	68.527	78.858	
$4p_{3/2}$				64.935		64.876	
$4d_{3/2}$	47.218	47.096	46.242	47.682	46.191	47.622	
$4d_{5/2}$				45.090		45.031	
$4f_{5/2}$	24.633	24.511	22.205	22.456	22.155	22.397	
$4f_{7/2}$				21.804		21.745	
$5s_{1/2}$	15.500	15.378	19.383	19.300	19.332	19.241	
$5p_{1/2}$	12.204	12.082	12.935	15.250	12.885	15.191	
$5p_{3/2}$				12.092		12.033	
$5d_{3/2}$	6.5179	6.3960	5.9700	6.2007	5.9195	6.1412	
$5d_{5/2}$				5.7445		5.6850	
$5f_{5/2}$	0.48473	0.36955	0.08570	0.08404	0.06425	0.06373	
$5f_{7/2}$				0.06545		0.06317	
$6s_{1/2}$	2.4601	2.3455	3.0746	3.0472	3.0251	2.9892	
$6p_{1/2}$	1.5531	1.4452	1.5586	1.9209	1.5141	1.8659	
$6p_{3/2}$				1.4195		1.3687	
$6d_{3/2}$	0.33110	0.26036	0.23781	0.24850	0.21609	0.22154	
$6d_{5/2}$				0.22201		0.19834	
$7s_{1/2}$	0.31166	0.28487	0.36246	0.35903	0.34918	0.34350	
$-E_{total}$ [ Ryd ]	47437.0354	47437.0525	51385.2979	51549.9680	51385.1716	51549.8563	

(b) Th

$-E_{nl}$ [ Ryd ]	$6d^2 7s^2$				LDA ground con. : $5f^x 6d^{2-x} 7s^2$			$5f^1 6d^1 7s^2$	
	NR	K-H	Dirac	Exp.	NR ( $x = 1.00$ )	K-H ( $x = 0.45$ )	Dirac ( $x = 0.33$ )	K-H	Dirac
$1s_{1/2}$	7049.0	8073.2	8065.4	8075.2	7048.6	8073.0	8065.3	8072.9	8065.2
$2s_{1/2}$	1216.8	1496.2	1494.1	1507.7	1216.4	1496.1	1494.0	1495.9	1493.8
$2p_{1/2}$	1176.5	1251.4	1439.8	1450.7	1176.1	1251.3	1439.7	1251.1	1439.5
$2p_{3/2}$			1187.6	1200.5			1187.5		1187.3
$3s_{1/2}$	304.24	375.06	374.39	381.6	303.82	374.91	374.27	374.73	374.06
$3p_{1/2}$	284.59	306.81	349.72	355.6	284.17	306.65	349.61	306.48	349.40
$3p_{3/2}$			291.96	297.9			291.85		291.64
$3d_{3/2}$	247.77	245.78	252.56	256.0	247.35	245.63	252.45	245.46	252.24
$3d_{5/2}$			240.71	245.5			240.59		240.38
$4s_{1/2}$	75.705	94.330	94.085	97.7	75.295	94.176	93.972	94.004	93.763
$4p_{1/2}$	66.727	72.027	83.065	85.4	66.317	71.873	82.952	71.701	82.743
$4p_{3/2}$			68.159	70.8			68.047		67.839
$4d_{3/2}$	49.987	48.985	50.505	52.4	49.577	48.830	50.393	48.659	50.184
$4d_{5/2}$			47.749	49.8			47.637		47.429
$4f_{5/2}$	26.871	24.309	24.569	24.8	26.458	24.153	24.455	23.980	24.245
$4f_{7/2}$			23.866	24.6			23.752		23.543
$5s_{1/2}$	16.647	20.885	20.787	20.9	16.262	20.734	20.676	20.565	20.471
$5p_{1/2}$	13.238	14.067	16.584	16.5	12.860	13.919	16.475	13.753	16.271
$5p_{3/2}$			13.146	12.8			13.039		12.840
$5d_{3/2}$	7.3235	6.7609	7.0084	5.8	6.9654	6.6222	6.9068	6.4661	6.7167
$5d_{5/2}$			6.5034	5.8			6.4033		6.2157
$5f_{5/2}$	0.85477	0.37154	0.36557		0.59761	0.28076	0.29969	0.18044	0.17859
$5f_{7/2}$			0.31721				0.25352		0.13730
$6s_{1/2}$	2.7336	3.4658	3.4284	3.8	2.5564	3.3770	3.3649	3.2744	3.2431
$6p_{1/2}$	1.7581	1.7949	2.2131	3.2	1.6132	1.7296	2.1592	1.6532	2.0551
$6p_{3/2}$			1.6284	3.2			1.5848		1.5002
$6d_{3/2}$	0.40259	0.29796	0.31049	0.1	0.33816	0.27438	0.29293	0.24726	0.25934
$6d_{5/2}$			0.27323	0.1			0.25816		0.22945
$7s_{1/2}$	0.33186	0.39752	0.39197		0.31611	0.38706	0.38492	0.37405	0.37030
$-E_{total}$ [ Ryd ]	48711.7547	52872.1998	53050.3251		48712.1013	52872.2145	53050.3330	52872.1946	53050.3036

原子構造計算 IV

(continued)

(c) Pa

$-E_n$ [ Ryd ]	$5f^2 6d^1 7s^2$		LDA ground con. : $5f^{2+x} 6d^{1-x} 7s^2$			$5f^3 7s^2$	
	NR	K-H	NR	K-H	Dirac	K-H	Dirac
			( $x = 1.00$ )	( $x = 0.07$ )	( $x = 0.00$ )		
$1s_{1/2}$	7212.8	8292.4	7212.4	8292.4	8284.1	8292.2	8283.9
$2s_{1/2}$	1247.8	1543.1	1247.4	1543.0	1540.8	1542.8	1540.6
$2p_{1/2}$	1207.0	1285.8	1206.6	1285.8	1485.3	1285.6	1485.0
$2p_{3/2}$					1218.9		1218.7
$3s_{1/2}$	313.01	388.14	312.61	388.12	387.41	387.89	387.16
$3p_{1/2}$	293.05	316.63	292.65	316.61	362.20	316.38	361.95
$3p_{3/2}$					301.01		300.77
$3d_{3/2}$	255.64	253.78	255.25	253.76	260.91	253.53	260.66
$3d_{5/2}$					248.42		248.18
$4s_{1/2}$	78.206	98.180	77.816	98.159	97.915	97.930	97.669
$4p_{1/2}$	69.042	74.825	68.653	74.804	86.611	74.576	86.365
$4p_{3/2}$					70.732		70.486
$4d_{3/2}$	51.943	51.060	51.553	51.038	52.674	50.810	52.428
$4d_{5/2}$					49.746		49.500
$4f_{5/2}$	28.288	25.732	27.895	25.710	26.011	25.481	25.763
$4f_{7/2}$					25.256		25.008
$5s_{1/2}$	17.000	21.716	16.629	21.695	21.610	21.469	21.367
$5p_{1/2}$	13.493	14.527	13.126	14.506	17.259	14.284	17.017
$5p_{3/2}$					13.540		13.303
$5d_{3/2}$	7.3925	6.9173	7.0426	6.8976	7.1881	6.6867	6.9605
$5d_{5/2}$					6.6410		6.4162
$5f_{5/2}$	0.70315	0.26131	0.44512	0.24798	0.25909	0.10953	0.11165
$5f_{7/2}$					0.20788		0.07084
$6s_{1/2}$	2.6420	3.4464	2.4550	3.4331	3.4111	3.2898	3.2609
$6p_{1/2}$	1.6652	1.7257	1.5101	1.7158	2.1658	1.6082	2.0367
$6p_{3/2}$					1.5594		1.4545
$6d_{3/2}$	0.34237	0.24922	0.27373	0.24570	0.26216	0.21044	0.22352
$6d_{5/2}$					0.22999		0.19802
$7s_{1/2}$	0.32002	0.38207	0.30028	0.38031	0.37804	0.36195	0.36018
$-E_{\text{total}}$ [ Ryd ]	50006.7304	54388.2294	50006.9887	54388.2297	54580.7725	54388.1750	54580.7043

(d) U

$-E_n$ [ Ryd ]	$5f^3 6d^1 7s^2$				LDA ground con. : $5f^{3+x} 6d^{1-x} 7s^2$			$5f^4 7s^2$	
	NR	K-H	Dirac	Exp.	NR	K-H	Dirac	K-H	Dirac
					( $x = 1.00$ )	( $x = 0.60$ )	( $x = 0.50$ )		
$1s_{1/2}$	7378.8	8516.4	8507.5	8514.7	7378.4	8516.2	8507.4	8516.1	8507.2
$2s_{1/2}$	1279.6	1591.4	1588.9	1602.6	1279.2	1591.2	1588.8	1591.1	1588.7
$2p_{1/2}$	1238.3	1321.1	1532.2	1542.2	1237.9	1320.9	1532.0	1320.8	1531.9
$2p_{3/2}$			1251.0	1264.2			1250.8		1250.7
$3s_{1/2}$	322.31	401.86	401.07	408.5	321.90	401.67	400.91	401.57	400.78
$3p_{1/2}$	302.04	326.93	375.29	381.4	301.62	326.75	375.14	326.64	375.01
$3p_{3/2}$			310.51	316.6			310.36		310.22
$3d_{3/2}$	264.03	262.20	269.70	273.9	263.62	262.02	269.54	261.91	269.41
$3d_{5/2}$			256.55	261.5			256.40		256.27
$4s_{1/2}$	81.13	102.44	102.14	105.5	80.729	102.24	101.99	102.14	101.85
$4p_{1/2}$	71.783	77.976	90.549	92.3	71.379	77.791	90.396	77.687	90.266
$4p_{3/2}$			73.640	76.6			73.487		73.357
$4d_{3/2}$	54.323	53.469	55.176	57.3	53.919	53.284	55.022	53.180	54.892
$4d_{5/2}$			52.067	54.1			51.914		51.784
$4f_{5/2}$	30.132	27.486	27.779	28.4	29.724	27.300	27.625	27.196	27.494
$4f_{7/2}$			26.969	27.9			26.815		26.684
$5s_{1/2}$	17.722	22.863	22.745	23.6	17.338	22.680	22.593	22.577	22.465
$5p_{1/2}$	14.110	15.282	18.240	18.6	13.731	15.102	18.090	15.001	17.962
$5p_{3/2}$			14.217	14.5			14.070		13.944
$5d_{3/2}$	7.8055	7.3476	7.6391	7.2	7.4429	7.1766	7.4976	7.0797	7.3761
$5d_{5/2}$			7.0441	7.2			6.9043		6.7842
$5f_{5/2}$	0.80363	0.33582	0.33304		0.52914	0.21506	0.23429	0.14695	0.15028
$5f_{7/2}$			0.27229				0.17707		0.09724
$6s_{1/2}$	2.7204	3.6076	3.5681		2.5271	3.4900	3.4735	3.4209	3.3897
$6p_{1/2}$	1.7117	1.7888	2.2674	2.2	1.5510	1.6995	2.1852	1.6461	2.1120
$6p_{3/2}$			1.6095	2.2			1.5425		1.4822
$6d_{3/2}$	0.34466	0.24856	0.26214	0	0.27364	0.21727	0.23572	0.19936	0.21296
$6d_{5/2}$			0.22818	0			0.20630		0.18775
$7s_{1/2}$	0.32351	0.38937	0.38497		0.30343	0.37269	0.37247	0.36221	0.36077
$-E_{\text{total}}$ [ Ryd ]	51321.0372	55933.9309	56141.9728		51321.3868	55933.9557	56141.9889	55933.9456	56141.9727

(continued)

(c) Np

$-E_{nl}$ [ Ryd ]	$5f^4 6d^1 7s^2$			LDA ground con. : $5f^{5-z} 6d^z 7s^2$		
	NR	K-H	Dirac	NR	K-H	Dirac
				( $x = 0.00$ )	( $x = 0.00$ )	( $x = 0.00$ )
$1s_{1/2}$	7546.7	8745.0	8735.5	7546.3	8744.7	8735.2
$2s_{1/2}$	1311.8	1640.9	1638.3	1311.4	1640.6	1638.0
$2p_{1/2}$	1270.0	1356.9	1580.3	1269.6	1356.6	1580.0
$2p_{3/2}$			1283.5			1283.2
$3s_{1/2}$	331.73	415.91	415.05	331.30	415.59	414.74
$3p_{1/2}$	311.13	337.40	388.71	310.71	337.08	388.40
$3p_{3/2}$			320.13			319.82
$3d_{3/2}$	272.54	270.74	278.61	272.11	270.42	278.30
$3d_{5/2}$			264.78			264.47
$4s_{1/2}$	84.082	106.778	106.458	83.663	106.460	106.147
$4p_{1/2}$	74.545	81.162	94.570	74.127	80.845	94.259
$4p_{3/2}$			76.574			76.264
$4d_{3/2}$	56.723	55.896	57.699	56.304	55.579	57.389
$4d_{5/2}$			54.402			54.092
$4f_{5/2}$	31.993	29.251	29.558	31.571	28.932	29.246
$4f_{7/2}$			28.691			28.379
$5s_{1/2}$	18.432	24.017	23.884	18.034	23.703	23.578
$5p_{1/2}$	14.715	16.026	19.225	14.323	15.718	18.920
$5p_{3/2}$			14.881			14.582
$5d_{3/2}$	8.2084	7.7643	8.0774	7.8326	7.4698	7.7891
$5d_{5/2}$			7.4326			7.1476
$5f_{5/2}$	0.90029	0.40586	0.40238	0.60974	0.18927	0.19330
$5f_{7/2}$			0.33192			0.13020
$6s_{1/2}$	2.7933	3.7628	3.7190	2.5934	3.5548	3.5207
$6p_{1/2}$	1.7540	1.8460	2.3639	1.5877	1.6857	2.1900
$6p_{3/2}$			1.6538			1.5112
$6d_{3/2}$	0.34559	0.24637	0.26040	0.27223	0.19132	0.20519
$6d_{5/2}$			0.22495			0.18020
$7s_{1/2}$	0.32680	0.39633	0.39161	0.30625	0.36496	0.36364
$-E_{\text{total}}$ [ Ryd ]	52655.1329	57509.8406	57734.5203	52655.5714	57509.9204	57734.5844

(f) Pu

$-E_{nl}$ [ Ryd ]	LDA ground con. : $5f^{6-z} 6d^z 7s^2$			$5f^5 6d^1 7s^2$		
	NR	K-H	Dirac	NR	K-H	Dirac
$1s_{1/2}$	7716.1	8978.0	8967.8	7716.5	8978.3	8968.1
$2s_{1/2}$	1344.0	1691.4	1688.5	1344.4	1691.7	1688.8
$2p_{1/2}$	1301.6	1392.9	1629.2	1302.0	1393.3	1629.5
$2p_{3/2}$			1316.1			1316.4
$3s_{1/2}$	340.82	429.96	429.04	341.26	430.31	429.38
$3p_{1/2}$	319.90	347.69	402.12	320.35	348.03	402.45
$3p_{3/2}$			329.56			329.89
$3d_{3/2}$	280.71	279.04	287.32	281.15	279.39	287.65
$3d_{5/2}$			272.78			273.11
$4s_{1/2}$	86.621	110.877	110.535	87.055	111.218	110.868
$4p_{1/2}$	76.897	84.048	98.347	77.330	84.389	98.680
$4p_{3/2}$			79.204			79.536
$4d_{3/2}$	58.711	58.005	59.916	59.145	58.345	60.249
$4d_{5/2}$			56.422			56.754
$4f_{5/2}$	33.439	30.689	31.019	33.876	31.032	31.353
$4f_{7/2}$			30.091			30.426
$5s_{1/2}$	18.721	24.846	24.707	19.132	25.182	25.035
$5p_{1/2}$	14.906	16.433	19.892	15.312	16.764	20.218
$5p_{3/2}$			15.215			15.535
$5d_{3/2}$	8.2143	7.8547	8.1976	8.6036	8.1716	8.5072
$5d_{5/2}$			7.5044			7.8104
$5f_{5/2}$	0.68760	0.23213	0.23657	0.99393	0.47234	0.46805
$5f_{7/2}$			0.16340			0.38761
$6s_{1/2}$	2.6553	3.6886	3.6514	2.8621	3.9147	3.8664
$6p_{1/2}$	1.6210	1.7241	2.2679	1.7933	1.8989	2.4573
$6p_{3/2}$			1.5387			1.6938
$6d_{3/2}$	0.26985	0.18410	0.19802	0.34547	0.24310	0.25751
$6d_{5/2}$			0.17348			0.22085
$7s_{1/2}$	0.30884	0.36844	0.36721	0.32988	0.40323	0.39809
$-E_{\text{total}}$ [ Ryd ]	54009.6522	59116.6600	59359.1799	54009.1266	59116.5173	59359.0538

原子構造計算 IV

(continued)

(g) Am

$-E_n$ [ Ryd ]	LDA ground con. : $5f^{7-x} 6d^x 7s^2$			$5f^6 6d^1 7s^2$		
	NR	K-H	Dirac	NR	K-H	Dirac
	( $x = 0.00$ )	( $x = 0.00$ )	( $x = 0.00$ )			
$1s_{1/2}$	7887.8	9216.3	9205.4	7888.3	9216.6	9205.7
$2s_{1/2}$	1377.0	1743.4	1740.4	1377.4	1743.7	1740.7
$2p_{1/2}$	1334.0	1429.8	1679.7	1334.5	1430.2	1680.0
$2p_{3/2}$			1349.4			1349.7
$3s_{1/2}$	350.45	444.70	443.73	350.90	445.07	444.06
$3p_{1/2}$	329.22	358.47	416.21	329.67	358.84	416.54
$3p_{3/2}$			339.45			339.79
$3d_{3/2}$	289.42	287.79	296.49	289.88	288.15	296.83
$3d_{5/2}$			281.21			281.54
$4s_{1/2}$	89.606	115.400	115.047	90.054	115.763	115.381
$4p_{1/2}$	79.693	87.297	102.554	80.140	87.659	102.887
$4p_{3/2}$			82.198			82.531
$4d_{3/2}$	61.143	60.458	62.495	61.591	60.820	62.828
$4d_{5/2}$			58.794			59.127
$4f_{5/2}$	35.330	32.466	32.832	35.781	32.830	33.167
$4f_{7/2}$			31.841			32.176
$5s_{1/2}$	19.402	26.006	25.871	19.826	26.364	26.201
$5p_{1/2}$	15.483	17.149	20.897	15.902	17.500	21.225
$5p_{3/2}$			15.861			16.184
$5d_{3/2}$	8.5900	8.2350	8.6172	8.9928	8.5721	8.9310
$5d_{5/2}$			7.8697			8.1802
$5f_{5/2}$	0.76317	0.27413	0.28793	1.08508	0.53590	0.53067
$5f_{7/2}$			0.20409			0.43989
$6s_{1/2}$	2.7137	3.8224	3.7891	2.9275	4.0651	4.0121
$6p_{1/2}$	1.6517	1.7606	2.3515	1.8300	1.9487	2.5492
$6p_{3/2}$			1.5688			1.7306
$6d_{3/2}$	0.26675	0.17727	0.19222	0.34453	0.23912	0.25378
$6d_{5/2}$			0.16800			0.21612
$7s_{1/2}$	0.31134	0.37235	0.37177	0.33284	0.41011	0.40461
$-E_{\text{total}}$ [ Ryd ]	55383.7372	60754.7455	61016.3420	55383.1261	60754.5420	61016.2397

(h) Cm

$-E_n$ [ Ryd ]	$5f^7 6d^1 7s^2$			LDA ground con. : $5f^{7-x} 6d^{1-x} 7s^2$		
	NR	K-H	Dirac	NR	K-H	Dirac
				( $x = 1.00$ )	( $x = 1.00$ )	( $x = 1.00$ )
$1s_{1/2}$	8061.9	9459.9	9448.2	8061.4	9459.5	9447.9
$2s_{1/2}$	1410.8	1797.1	1793.8	1410.3	1796.8	1793.5
$2p_{1/2}$	1367.3	1467.6	1731.8	1366.8	1467.3	1731.5
$2p_{3/2}$			1383.5			1383.2
$3s_{1/2}$	360.67	460.20	459.13	360.20	459.82	458.78
$3p_{1/2}$	339.12	369.82	431.01	338.65	369.43	430.66
$3p_{3/2}$			349.84			349.49
$3d_{3/2}$	298.72	297.04	306.15	298.25	296.65	305.80
$3d_{5/2}$			290.10			289.75
$4s_{1/2}$	93.081	120.418	120.019	92.619	120.035	119.667
$4p_{1/2}$	82.978	90.977	107.214	82.516	90.595	106.863
$4p_{3/2}$			85.578			85.227
$4d_{3/2}$	64.062	63.322	65.457	63.600	62.940	65.106
$4d_{5/2}$			61.541			61.190
$4f_{5/2}$	37.711	34.649	35.019	37.245	34.265	34.666
$4f_{7/2}$			33.962			33.609
$5s_{1/2}$	20.515	27.566	27.402	20.077	27.188	27.054
$5p_{1/2}$	16.487	18.236	22.264	16.054	17.865	21.918
$5p_{3/2}$			16.843			16.502
$5d_{3/2}$	9.3774	8.9678	9.3639	8.9610	8.6113	9.0329
$5d_{5/2}$			8.5562			8.2287
$5f_{5/2}$	1.17409	0.59694	0.59843	0.83678	0.31464	0.33724
$5f_{7/2}$			0.49653			0.24233
$6s_{1/2}$	2.9901	4.2153	4.1627	2.7692	3.9564	3.9259
$6p_{1/2}$	1.8646	1.9962	2.6446	1.6803	1.7952	2.4339
$6p_{3/2}$			1.7678			1.5959
$6d_{3/2}$	0.34293	0.23462	0.25006	0.26305	0.17061	0.18594
$6d_{5/2}$			0.21148			0.16243
$7s_{1/2}$	0.33573	0.41720	0.41145	0.31366	0.37628	0.37618
$-E_{\text{total}}$ [ Ryd ]	56777.2355	62424.5160	62706.6702	56777.9311	62424.7782	62706.8268

に示された実験値と比較する。NRに比べて、相対論的效果が入ったK-HとDiracの場合の結果が実験値にかなり近づいてより良く合うようになっていることがわかる。特に内殻軌道についての一致は良く、外殻になるにつれて誤差は大きくなっていく傾向にある。ただし、5f, 6d, 7sなど高いところにある準位については、スペクトル解析等の困難なこともあって、実験値もそんなに信頼できるものではないことに注意すべきである。

次に、Th( $6d^27s^2$ )の5f, 6d, 7s軌道のエネルギー準位についてNR, K-H, Diracの3種類の計算による違いを見てみる。NRでは $E_{5f} < E_{6d} < E_{7s}$ となっているが、K-Hではそれらの間の関係に変化が起きて $E_{7s} < E_{5f} < E_{6d}$ となっている。これは相対論的效果における質量速度項により $ns$ 準位( $n=1\sim7$ )が降下し、その結果生ずる核電荷の遮蔽により5f, 6d準位が上昇したためである[6]。中でも、5f準位の上昇が大きい。7s準位は最下位に移動しているが、計算において空と仮定した5f準位は、依然として占有されている6d準位の下に位置しているので、2)で述べた矛盾は質的には一部改善されたが全面的に改善された訳ではない。それでも、これらの準位の存在する範囲は、5f準位の大きい上昇を反映して0.5 Rydから0.1 Rydへと相当小さくなっており、量的には大幅に改善されたと言える。Diracの場合は、5fと6d軌道がスピン軌道相互作用により分裂しただけで、K-Hの結果から2)を解消するほどの大きい変化はなく、今回の計算における近似の範囲内では相対論的效果を考慮しても問題はまだ残っている。ただし、軌道エネルギー準位の実験との一致という3)の意味においては、スピン軌道相互作用による分裂は重要である。

Th以外の原子について述べる。軌道エネルギー準位については、実験値はThの他はUのものが得られている。Uの計算値と実験値を比較すると、一致についての傾向は上で述べたThの場合と同じである。他の原子の5f, 6d, 7sについて、計算から求められた準位は相対論的效果により上で述べたThの場合と同じ動きを示す。それらの間の位置関係は、Acにおいては、NRにおける矛盾はK-Hでは5fが上昇して最上位に移動しているので消失している。ここで計算した原子については、全体的にNRでは7sが最上位、5fが最下位にある傾向にあるが、K-Hでは6dが最上位、7sが最下位に存在する傾向にある。ただし、NpとCmではそうはならないで、相対論的效果の導入により $E_{5f} < E_{7s} < E_{6d}$ となってい

る。このように、5f, 6d, 7sの間の位置関係は原子により多彩である。IIIにおいて多く見られたスピン分極を入れたときの準位間の位置関係についての矛盾は、ここで得られたK-Hの結果における5f準位の大きな上昇を考慮すると、スピン分極を上乘せすることによって大半は消えそうな感じがする。

樋口・長谷川[6]によっても既に指摘されているように、軌道エネルギーに対する相対論的效果は、一般的には次のように解釈することができる。全ての原子において、s, p軌道の準位はNRに比べてK-H, Diracのどちらも低くなっており、内殻側ほどこの傾向は大きい。しかし、d, f軌道は逆に浅くなり、外殻側ほどその傾向が大きい。このことは相対論的效果をよく表して、核近傍に比較的大きな存在確率を持つs軌道は、質量速度項によりそのエネルギー準位が低下し、軌道半径が小さくなる傾向がある。そして、この軌道半径の収縮はd, f軌道にある電子に対して核電荷を遮蔽するように働くため、d, f軌道にある電子のエネルギー準位は逆に上昇し、これらの軌道半径は外側へ広がるということを示唆している。

また、Table IIから、ThとUのように $0 < x < 1$ を満たす $x$ でLDA基底配置が起こるときは5fと6d準位は非常に接近した位置にあること、また、5f, 6d, 7s軌道準位の位置関係は $x$ の値により変化することがわかる。

## 5. まとめと今後の課題

前論文[1]に引き続きアクチノイド原子について相対論的原子構造計算を行い、前回指摘した問題点に着目しながら、軌道エネルギー準位、基底配置の型および励起配置のエネルギー準位などに対する相対論的效果について調べた。その結果確認されたことと今後の課題を列挙する。

- 1) 電子間クーロン相互作用との複合効果として、s軌道のエネルギー準位の降下、およびそれによる外殻側の5f, 6d軌道のエネルギー準位の上昇が確認された。
- 2) 非相対論に比べて遙かに実験に近い軌道エネルギー準位が得られた。
- 3) 冒頭で述べた問題点、1), 2)については、質的に改善されたが、一部実験事実に合わないものが残っており全面的に解決された訳ではない。しかし、不一致のまま残ったものについても、量的には実験

に合う方向に大幅に改善された。

4) 今後の課題は、相対論的效果に加えてスピン分極[15]および軌道分極[16]の効果を調べ、残された問題点の改善をはかることである。

#### 参考文献

- [1] 成田 章, 安達栄輔: 秋田高専研究紀要, **32**, 119, 1997. この論文を III と引用する
- [2] A.E. Sandström: *Encyclopedia of Physics*, **30**, 78, 1957, ed. Flügge, Springer-Verlag.
- [3] A. Narita and H. Kobayashi: 秋田高専研究紀要, **31**, 114, 1996.
- [4] V.L. Moruzzi, F.F. Janak and A.R. Williams: *Calculated Electronic Properties of Metals*, Pergamon Press Inc., 1978.
- [5] J.C. Slater: *The Calculation of Molecular Orbitals*, John Wiley & Sons Inc., 1979.
- [6] 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.
- [7] D. Liberman, D.T. Cromer and J.T. Waber: *Computer Phys. Commun.*, **2**, 107, 1971.
- [8] M. Springborg: *Density - Functional Methods in Chemistry and Materials Science*, John Wiley & Sons, 1997.
- [9] J.P. Desclaux and A.J. Freeman: *Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides*, eds. A.J. Freeman and G.H. Lander, Vol. 1, North-Holland, Amsterdam, 1984.
- [10] D.D. Koelling and B.N. Harmon: *J. Phys. C*, **10**, 3107, 1977.
- [11] T.L. Loucks: *Augmented Plane Wave Method*, W.A. Benjamin Inc., 1967.
- [12] L. Brewer: *J. Opt. Soc. Am.* **61**, 1101, 1971; **61**, 1666, 1971.
- [13] W.C. Martin: *J. Opt. Soc. Am.* **61**, 1682, 1971.
- [14] L.J. Nugent and K.L.S. Sluis: *J. Opt. Soc. Am.* **61**, 1112, 1971.
- [15] A.H. MacDonald: *J. Phys. C*, **16**, 3869, 1983.
- [16] M. Higuchi and A. Hasegawa: *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 149, 1997.
- [17] 成田 章, 大石浩司, M. カビール: 秋田高専研究紀要, **33**, 100, 1998.