

# 原子構造計算 V

## —希土類原子に対する相対論的效果—

成田 章・大石 浩 司\*・カビール ムハムドゥル\*\*

## Atomic Structure Calculations. V

### —Relativistic effect on rare earth atoms—

Akira NARITA, Hiroshi OISHI\* and Mahmudul Kabir\*\*

(1997年11月28日受理)

The self-consistent relativistic atomic structure calculations are performed for first eight atoms of the lanthanum 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、前回行った希土類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IIと引用する。II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)  $4f^n 5d^1 6s^2$ 型の基底配置を持つ原子(La, Ce, Gd)について、2つの電子配置( $4f^{n+1} 6s^2$ と $4f^n 5d^1 6s^2$ )の全エネルギーを計算して比較したところ、 $4f^{n+1} 6s^2$ の方が低かった。これは、 $4f^n 5d^1 6s^2$ が基底配置であるという実験事実に矛盾する。
- 2) Laについて実験による基底配置 $5d^1 6s^2$ を仮定して行った計算から得られた4f, 5d, 6s軌道のエネ

ルギー準位の順番は $E_{4f} < E_{5d} < E_{6s} < 0$ となった。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4f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軌道のエネルギー準位は、占有されている5d, 6s軌道の準位の下に位置しているからである。

3) Pmを除く原子については、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。ただし、アクチニド原子に比べれば両者の一致は良い。

II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、Ceではその静止質量の1.1倍に重くなることが知られている。Uではその値は1.35倍なので[3]、希土類原子ではアクチニド原子に比べれば相対論的效果は小さいと言えるが、どの位効くのか興味がある。そこで今回

\* 秋田高専専攻科学生, \*\*秋田高専学生

原子構造計算 V

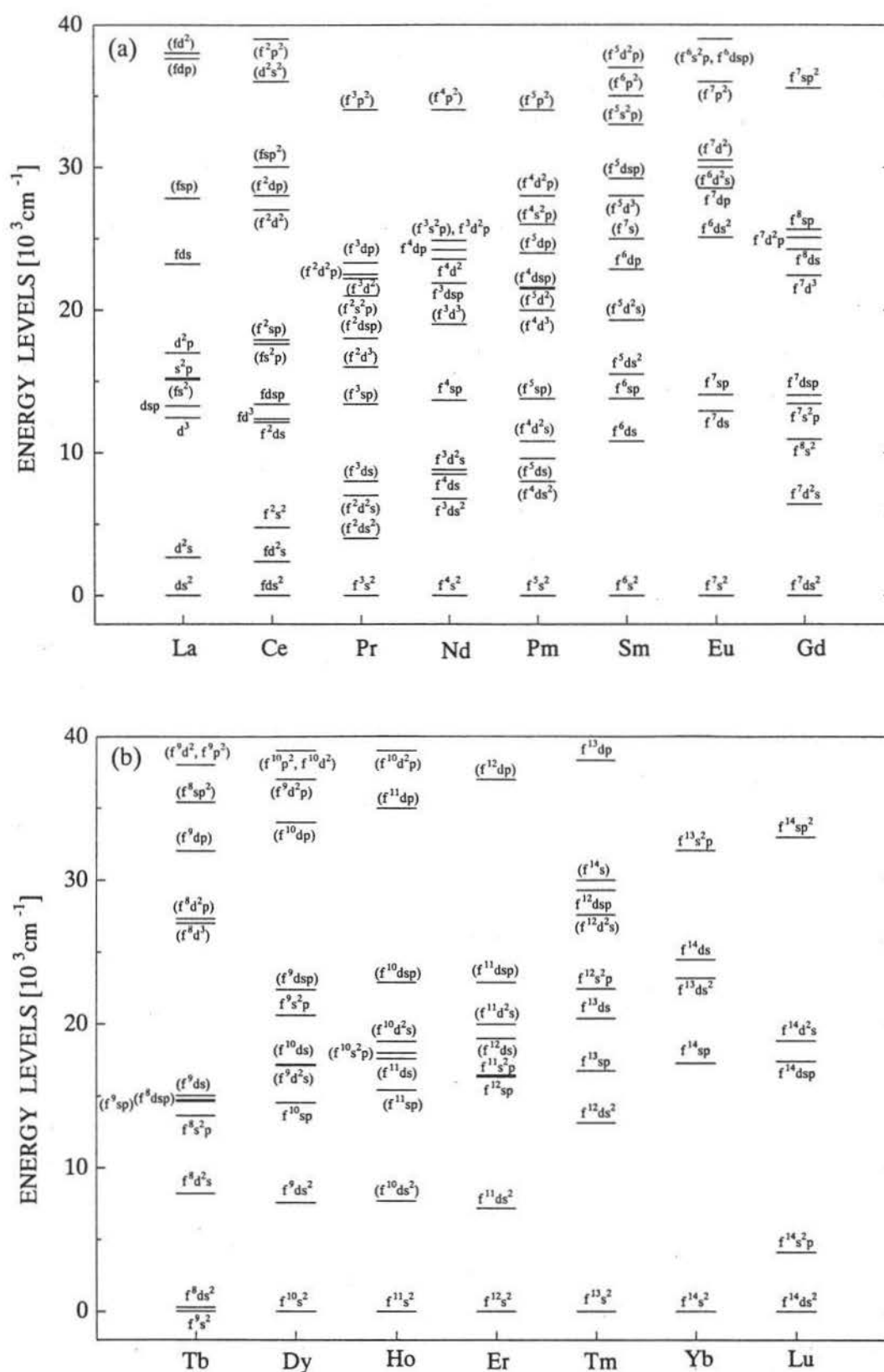


Fig. 1 The lowest energy levels of each electronic configuration in all neutral rare earth atoms are shown. These data are cited from Brewer's paper [5], and those without and with parentheses are, respectively, the spectroscopically determined experimental levels and the estimated ones by him. (a) La~Gd, (b) Tb~Lu.



の原子構造計算では、相対論的効果を取り入れた計算を行い、上に挙げた食い違いが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。

なお、本論文で行ったことはアクチニド原子について行った論文 IV [4] と同じ観点からなされたので、論述の順番もそれと同じであり、重複する部分の記述は割愛させて戴くことにする。

## 2. 計算方法

計算方法については論文 IV と同じなのでこれを参照して戴きたい。IV におけるのと同じ理由で、以下では NR, K-H, Dirac の 3 種類の計算を行い比較検討する。

## 3. 電子配置のエネルギー準位についての値

Brewer [5] による電子配置のエネルギー準位のデータを Fig. 1 に示した。そこでは、基底配置のエネルギー準位を原点として測ったとき、 $40 \times 10^3$  [cm<sup>-1</sup>] 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。それぞれの電子配置の中で、最も低いエネルギーの状態の準位が示されている。これらの説明の詳細については IV を参照して戴きたい。

Fig. 1 から、それぞれの原子について多くの励起配置が存在することがわかる。今回の計算では  $4f^n 5d^1 6s^2$  型と  $4f^{n+1} 6s^2$  型の配置を含め、それらの間に存在している配置について計算を行う。また、II において矛盾点が多くみられたランタン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
La	$5d^1 6s^2$	$5d^2 6s^1, 5d^3, 4f^1 6s^2$
Ce, Gd	$4f^n 5d^1 6s^2$	$4f^n 5d^2 6s^1, 4f^{n+1} 6s^2$
Pr, Nd, Pm, Sm, Eu	$5f^{n+1} 7s^2$	$5f^n 6d^1 7s^2$

## 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** The calculated total energies of selected excited configurations due to three kinds of calculations are compared with the experimental ones for the rare earth atoms, in which the total energies are measured from those of the ground configuration. Unit is  $10^3$  cm<sup>-1</sup>.

Atoms	Configurations	Total Energies [ $10^3$ cm <sup>-1</sup> ]			Exp. [ $10^3$ cm <sup>-1</sup> ]
		NR	K-H	Dirac	
La 57	$5d^1 6s^2$	0	0	0	0
	$5d^2 6s^1$	-0.88	5.58	4.86	2.668
	$5d^3$	3.16	14.43	13.20	12.43
	$4f^1 6s^2$	-15.73	4.33	4.54	( $\pm 15.1$ )
Ce 58	$4f^1 5d^1 6s^2$	0	0	0	0
	$4f^1 5d^2 6s^1$	-0.30	6.36	5.60	2.369
	$4f^2 6s^2$	-24.27	-3.94	-3.65	4.762
Pr 59	$4f^2 6s^2$	0	0	0	0
	$4f^2 5d^1 6s^2$	31.63	10.55	10.22	(4.0) $\pm 1$
Nd 60	$4f^3 6s^2$	0	0	0	0
	$4f^3 5d^1 6s^2$	38.1	16.2	15.8	6.764
Pm 61	$4f^4 6s^2$	0	0	0	0
	$4f^4 5d^1 6s^2$	43.82	20.98	20.54	(8.0) $\pm 1$
Sm 62	$4f^5 6s^2$	0	0	0	0
	$4f^5 5d^1 6s^2$	48.96	25.12	24.69	15.5
Eu 63	$4f^6 6s^2$	0	0	0	0
	$4f^6 5d^1 6s^2$	53.6	28.7	23.22	25.1
Gd 64	$4f^7 5d^1 6s^2$	0	0	0	0
	$4f^7 5d^2 6s^1$	4.94	13.53	12.56	6.378
	$4f^8 6s^2$	-57.73	-31.82	-26.12	10.947

Brewer の値については IV を参照されたい。この値は Table I では 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にとっている。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、Eu で最も良く、La から Sm までがその次でこれらは同じ位に良く、Gd で最も良くない。Gd で良くないのは、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、II でも指摘したように、この効果は中央の Gd において最も大きいからである。アクチニド原子では、シリーズの始まりの方で比較的良い一致を示したが [4]、希土類原子ではそうはなっていない。また、Am については比較的良い一致が得られていたが、これは Eu と同じ列にあることと関連があるように思われる。これらの結果は、希土類原子ではアクチニド原子に比べ軌道分極の効果が大きいことを示唆しているよう

原子構造計算 V

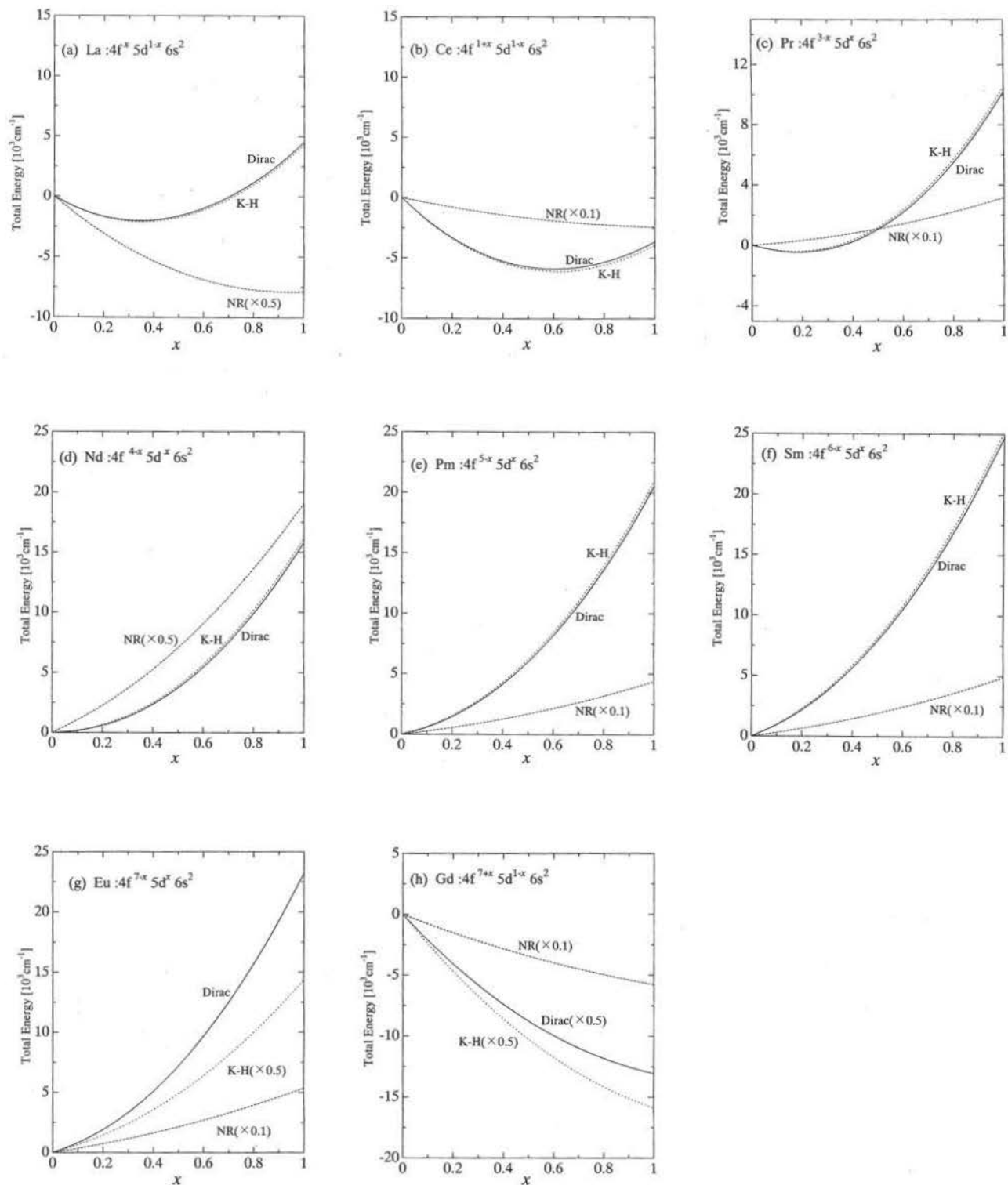


Fig. 2 The total energies calculated for the intermediate configurations between two selected ones are plotted for first eight atoms in the lanthanum series as a function of  $x$  indicating the intermediate degree. The total energies calculated for the experimental ground configuration are chosen as origin for each calculation in NR, K-H and Dirac. (a) La, (b) Ce, (c) Pr, (d) Nd, (e) Pm, (f) Sm, (g) Eu, (h) Gd.



に思われる。

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 Ce と Gd についての計算結果は、 $4f^{n+1}6s^2$  型の配置の方が実験による基底配置  $4f^n5d^16s^2$  よりエネルギーが低いことを示している。従って、Ce と Gd については §1 で述べたまずい点 1) は、量的には相当改善はされているが質的には改善されていないことがわかる。この 2 つを除いた他の原子では、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。これが本当なのかを調べるため、例えば La について、 $4f^x5d^{1-x}6s^2$  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算してみた。そして途中の  $x$  の値でそれが極小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、La, Ce, Pr 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、Ce では K-H については  $x = 0.61$ 、Dirac については  $x = 0.60$  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、僅かに実験による基底配置の側へ近づく傾向を示しているが、それらの  $x$  の値の差  $\Delta x = 0.01$  の値は Th ( $\Delta x = 0.12$ ) のものに比べればかなり小さく [4]、当然予想されるようにアクチノイド原子におけるよりスピン軌道相互作用の効果が小さいことがわかる。ただし、Fig. 2 からわかるように、Eu と Gd では K-H と Dirac による結果は La~Sm に比べて差が大きく、スピン軌道相互作用の効果が大きいことを示している。

今回の計算方法においても IV におけると同様、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 [6]。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  $4f^{n+1}6s^2$  型と  $4f^n5d^16s^2$  型の配置の間でのみ  $x$  を変化させて全エネルギーを調べただけだからである。

#### 4. 2 軌道のエネルギー準位

La から Gd までの 8 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、冒頭の 2), 3) で述べた問題点について論ずる。最初に La の計算結果について考察

することにする。それは Table II(a) に示されている。La の基底配置  $5d^16s^2$  についての軌道エネルギーの計算値を同じ表に示された実験値と比較する。NR に比べて、相対論的効果が入った 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的一致が良く、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、4f, 5d, 6s 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、La ( $5d^16s^2$ ) の 4f, 5d, 6s 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  $E_{4f} < E_{5d} < E_{6s}$  となっているが、K-H では 6s 準位は下降、4f, 5d 準位は上昇してそれらの間に変化が起きて  $E_{4f} < E_{6s} < E_{5d}$  となっている。これは相対論的効果における質量速度項により  $ns$  準位 ( $n = 1 \sim 6$ ) が降下し、その結果生ずる核電荷の遮蔽により 4f, 5d 準位が上昇したためである [3]。中でも、4f 準位の上昇が大きい。しかし、計算において空と仮定した 4f 準位は、依然として占有されている 6s, 5d 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 5d と 6s 準位の位置が逆転してはいるものの改善はされていない。それでも、これらの準位の存在する範囲は、4f 準位の大きい上昇を反映して 0.3 Ryd から 0.1 Ryd へと相当小さくなっており、量的にはかなり改善されたと言える。Dirac の場合は、4f と 5d 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) における矛盾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効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。

La 以外の原子についても、特に内殻軌道については La について得られたのと似た結果になっている。しかし、4f, 5d, 6s 軌道については多少異なっている。Ce の実験による基底配置  $4f^15d^16s^2$  では、NR から K-H へ移ったときの準位の位置関係の変化は La のときと同じである。Pr ( $4f^36s^2$ ) では NR で  $E_{4f} < E_{6s} < E_{5d}$  となっていて矛盾はないが K-H では  $E_{6s} < E_{5d} < E_{4f}$  となり 4f 準位が上昇し過ぎて新たに矛盾をもたらしている。Nd から Eu までは、NR の  $E_{4f} < E_{6s} < E_{5d}$  から K-H の  $E_{6s} < E_{4f} < E_{5d}$  へ変化して 6s 準位が最下位となっている。しか

原子構造計算 V

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

(a) La

$-E_n$ (Ryd)	5d $16s^2$				LDA ground con.: 4f <sup>x</sup> 5d $1^{*x}$ 6s <sup>2</sup>			4f $16s^2$		
	NR	K-H	Dirac	Exp.	NR (x = 0.95)	K-H (x = 0.35)	Dirac (x = 0.34)	NR	K-H	Dirac
1s <sub>1/2</sub>	2711.3	2843.5	2843.0	2867.5	2710.8	2843.4	2842.8	2710.8	2843.1	2842.5
2s <sub>1/2</sub>	419.75	452.69	452.54	462.0	419.21	452.50	452.36	419.18	452.22	452.07
2p <sub>1/2</sub>	396.74	405.82	426.98	434.3	396.20	405.63	426.80	396.18	405.36	426.53
2p <sub>3/2</sub>			396.66	404.3			396.48			396.20
3s <sub>1/2</sub>	89.794	96.869	96.823	100.8	89.173	96.649	96.609	89.145	96.331	96.282
3p <sub>1/2</sub>	79.873	81.919	86.029	89.2	79.256	81.700	85.816	79.227	81.383	85.491
3p <sub>3/2</sub>			80.121	83.2			79.907			79.581
3d <sub>3/2</sub>	61.335	60.417	61.144	63.1	60.727	60.200	60.934	60.699	59.888	60.613
3d <sub>5/2</sub>			59.879	61.7			59.668			59.347
4s <sub>1/2</sub>	18.079	19.605	19.588	20.3	17.529	19.403	19.392	17.503	19.108	19.089
4p <sub>1/2</sub>	14.414	14.741	15.616	15.6	13.873	14.545	15.424	13.847	14.257	15.125
4p <sub>3/2</sub>			14.350	14.5			14.161			13.867
4d <sub>3/2</sub>	7.9937	7.7082	7.8283	7.7	7.4778	7.5230	7.6480	7.4532	7.2511	7.3679
4d <sub>5/2</sub>			7.6086	7.7			7.4296			7.1514
4f <sub>5/2</sub>	0.66962	0.41771	0.42107		0.27057	0.27936	0.28674	0.25202	0.08699	0.08868
4f <sub>7/2</sub>			0.40054							0.26752
5s <sub>1/2</sub>	2.7205	2.9448	2.9380	2.9	2.5014	2.8592	2.8557	2.4901	2.7297	2.7236
5p <sub>1/2</sub>	1.7177	1.7226	1.8505	1.5	1.5380	1.6556	1.7825	1.5286	1.5544	1.6734
5p <sub>3/2</sub>			1.6614							1.5987
5d <sub>3/2</sub>	0.34231	0.29782	0.30371		0.26646	0.27199	0.27842	0.26253	0.23607	0.24071
5d <sub>5/2</sub>			0.28984							0.26589
6s <sub>1/2</sub>	0.32758	0.34470	0.34375		0.30715	0.33651	0.33602	0.30594	0.32460	0.32387
$-E_{\text{total}}$ (Ryd)	16437.5923	16976.2123	16984.6815		16437.7361	16976.2314	16984.6998	16437.7357	16976.1728	16984.6401

(b) Ce

$-E_n$ (Ryd)	4f $15d^1 6s^2$				LDA ground con.: 4f <sup>1*</sup> 5d $1^{*x}$ 6s <sup>2</sup>			4f <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup>	
	NR	K-H	Dirac	Exp.	NR (x = 1.0)	K-H (x = 0.61)	Dirac (x = 0.60)	K-H	Dirac
1s <sub>1/2</sub>	2812.4	2955.0	2954.3	2979.1	2811.9	2954.7	2954.1	2954.5	2953.9
2s <sub>1/2</sub>	437.45	473.14	472.98	482.7	436.89	472.83	472.67	472.67	472.50
2p <sub>1/2</sub>	413.93	423.84	446.75	454.4	413.39	423.53	446.45	423.37	446.29
2p <sub>3/2</sub>			413.97	421.94			413.67		413.50
3s <sub>1/2</sub>	94.15	101.93	101.87	106.0	93.512	101.57	101.52	101.38	101.32
3p <sub>1/2</sub>	83.958	86.263	90.745	94.1	83.322	85.903	90.392	85.715	90.198
3p <sub>3/2</sub>			84.306	87.6			83.951		83.757
3d <sub>3/2</sub>	64.907	63.991	64.782	66.8	64.280	63.636	64.433	63.451	64.242
3d <sub>5/2</sub>			63.398	65.4			63.048		62.856
4s <sub>1/2</sub>	18.944	20.664	20.643	21.7	18.375	20.332	20.316	20.155	20.134
4p <sub>1/2</sub>	15.142	15.549	16.511	16.9	14.583	15.225	16.189	15.053	16.010
4p <sub>3/2</sub>			15.118	15.7			14.802		14.625
4d <sub>3/2</sub>	8.4628	8.1924	8.3235	8.7	7.9274	7.8855	8.0211	7.7215	7.8516
4d <sub>5/2</sub>			8.0796	8.5			7.7793		7.6110
4f <sub>5/2</sub>	0.75034	0.49364	0.49670	0.50	0.32440	0.25775	0.26490	0.13541	0.13888
4f <sub>7/2</sub>			0.47208						0.24255
5s <sub>1/2</sub>	2.8110	3.0672	3.0591	3.3	2.5805	2.9212	2.9172	2.8382	2.8327
5p <sub>1/2</sub>	1.7698	1.7840	1.9235	2.0	1.5800	1.6689	1.8053	1.6028	1.7344
5p <sub>3/2</sub>			1.7170						1.6083
5d <sub>3/2</sub>	0.34220	0.29719	0.30335		0.26197	0.25303	0.25958	0.22842	0.23402
5d <sub>5/2</sub>			0.28851						0.24723
6s <sub>1/2</sub>	0.33210	0.35084	0.34979		0.31045	0.33636	0.33598	0.32729	0.32692
$-E_{\text{total}}$ (Ryd)	17129.2154	17710.2918	17719.7875		17129.4367	17710.3473	17719.8412	17710.3277	17719.8208



(continued)

(c) Pr

$-E_{nl}$ (Ryd)	$4f^3 6s^2$			LDA ground con.: $4f^3 5d^1 6s^2$			$4f^2 5d^1 6s^2$		
	K-H	Dirac	Exp.	NR ( $x = 0$ )	K-H ( $x = 0.18$ )	Dirac ( $x = 0.18$ )	NR	K-H	Dirac
$1s_{1/2}$	3068.4	3067.7	3093.1	2914.8	3068.5	3067.8	2915.3	3068.9	3068.2
$2s_{1/2}$	493.62	493.44	504.7	454.93	493.70	493.51	455.49	494.10	493.92
$2p_{1/2}$	441.76	466.55	474.68	430.92	441.84	466.62	431.47	442.24	467.02
$2p_{3/2}$		431.15	439.63			431.22			431.62
$3s_{1/2}$	106.53	106.46	111.4	97.927	106.61	106.55	98.563	107.08	107.01
$3p_{1/2}$	90.120	95.003	98.7	87.463	90.205	95.088	88.095	90.671	95.552
$3p_{3/2}$		87.993	91.8			88.079			88.544
$3d_{3/2}$	67.068	67.928	70.3	67.906	67.152	68.012	68.530	67.612	68.471
$3d_{5/2}$		66.416	68.9			66.500			66.960
$4s_{1/2}$	21.205	21.180	22.7	19.230	21.286	21.261	19.798	21.718	21.692
$4p_{1/2}$	15.843	16.894	17.6	15.302	15.922	16.973	15.860	16.344	17.399
$4p_{3/2}$		15.375	16.3			15.453			15.871
$4d_{3/2}$	8.1831	8.3259	9	8.3837	8.2584	8.4013	8.9200	8.6599	8.8029
$4d_{5/2}$		8.0596	8.8			8.1345			8.5333
$4f_{5/2}$	0.18121	0.18516		0.38349	0.23937	0.24319	0.81950	0.55539	0.55818
$4f_{7/2}$		0.16005				0.21734			0.52926
$5s_{1/2}$	2.9476	2.9414	3.1	2.6635	2.9873	2.9806	2.8968	3.1838	3.1744
$5p_{1/2}$	1.6522	1.7959	1.7	1.6255	1.6843	1.8292	1.8182	1.8401	1.9917
$5p_{3/2}$		1.5873				1.6180			1.7673
$5d_{3/2}$	0.22328	0.22929		0.25929	0.23526	0.24131	0.34060	0.29466	0.30112
$5d_{5/2}$		0.21797				0.22921			0.28535
$6s_{1/2}$	0.33181	0.33148		0.31442	0.33649	0.33599	0.33639	0.35676	0.35561
$-E_{total}$ (Ryd)	18463.7862	18474.4115		17837.8831	18463.7899	18474.4156	17837.5947	18463.6900	18474.3183

(d) Nd

$-E_{nl}$ (Ryd)	LDA ground con.: $4f^4 5d^1 6s^2$				$4f^3 5d^1 6s^2$		
	NR ( $x = 0$ )	K-H ( $x = 0$ )	Dirac ( $x = 0$ )	Exp.	NR	K-H	Dirac
$1s_{1/2}$	3019.5	3184.8	3184.0	3209.6	3020.0	3185.2	3184.5
$2s_{1/2}$	473.31	515.10	514.89	525.5	473.87	515.59	515.38
$2p_{1/2}$	448.79	460.55	487.32	495.56	449.34	461.03	487.79
$2p_{3/2}$			449.14	457.76			449.62
$3s_{1/2}$	102.40	111.78	111.71	116.5	103.04	112.34	112.26
$3p_{1/2}$	91.660	94.600	99.911	103.9	92.293	95.153	100.46
$3p_{3/2}$			92.293	96.1			92.847
$3d_{3/2}$	71.587	70.742	71.676	74.2	72.211	71.289	72.221
$3d_{5/2}$			70.027	72.6			70.574
$4s_{1/2}$	20.078	22.259	22.230	23.8	20.647	22.777	22.746
$4p_{1/2}$	16.012	16.629	17.779	18.5	16.573	17.134	18.288
$4p_{3/2}$			16.117	17.1			16.617
$4d_{3/2}$	8.8298	8.6350	8.7908	9.3	9.3700	9.1179	9.2735
$4d_{5/2}$			8.4974	9.2			8.9768
$4f_{5/2}$	0.43306	0.21890	0.22306	0.6	0.87975	0.60668	0.60919
$4f_{7/2}$			0.19341				0.57566
$5s_{1/2}$	2.7421	3.0539	3.0469	3.3	2.9795	3.2973	3.2867
$5p_{1/2}$	1.6673	1.6987	1.8547	2.0	1.8641	1.8930	2.0571
$5p_{3/2}$			1.6286				1.8144
$5d_{3/2}$	0.25532	0.21758	0.22380		0.33794	0.29087	0.29754
$5d_{5/2}$			0.21217				0.28097
$6s_{1/2}$	0.31810	0.33635	0.33602		0.34052	0.36248	0.36121
$-E_{total}$ (Ryd)	18563.2301	19236.8235	19248.6959		18562.8829	19236.6761	19248.5519

原子構造計算 V

(continued)

(e) Pm

$-E_{nl}$ (Ryd)	LDA ground con.: $4f^{3+5d^0}6s^2$			$4f^4 5d^1 6s^2$		
	NR ( $x = 0$ )	K-H ( $x = 0$ )	Dirac ( $x = 0$ )	NR	K-H	Dirac
$1s_{1/2}$	3126.0	3303.7	3302.9	3126.6	3304.2	3303.3
$2s_{1/2}$	492.02	537.11	536.88	492.59	537.60	537.37
$2p_{1/2}$	466.99	479.73	508.81	467.55	480.21	509.09
$2p_{3/2}$			467.48			467.97
$3s_{1/2}$	106.94	117.16	117.07	107.57	117.72	117.63
$3p_{1/2}$	95.92	99.160	104.929	96.555	99.717	105.483
$3p_{3/2}$			96.663			97.220
$3d_{3/2}$	75.329	74.478	75.489	75.956	75.029	76.038
$3d_{5/2}$			73.696			74.246
$4s_{1/2}$	20.922	23.322	23.288	21.495	23.845	23.809
$4p_{1/2}$	16.717	17.415	18.671	17.283	17.926	19.186
$4p_{3/2}$			16.856			17.362
$4d_{3/2}$	9.2700	9.0810	9.2507	9.8157	9.5708	9.7398
$4d_{5/2}$			8.9284			9.4142
$4f_{5/2}$	0.47520	0.24948	0.25378	0.93277	0.64985	0.65205
$4f_{7/2}$			0.21926			0.61359
$5s_{1/2}$	2.8176	3.1584	3.1506	3.0601	3.4095	3.3976
$5p_{1/2}$	1.7066	1.7429	1.9116	1.9081	1.9439	2.1210
$5p_{3/2}$			1.6674			1.8592
$5d_{3/2}$	0.25046	0.21132	0.21773	0.33449	0.28625	0.29313
$5d_{5/2}$			0.20580			0.27576
$6s_{1/2}$	0.32157	0.34081	0.34046	0.34457	0.36819	0.36679
$-E_{total}$ (Ryd)	19305.6304	20029.7121	20042.9560	19305.2309	20029.5208	20042.7687

(f) Sm

$-E_{nl}$ (Ryd)	LDA ground con.: $4f^{6+5d^0}6s^2$				$4f^5 5d^1 6s^2$		
	NR ( $x = 0$ )	K-H ( $x = 0$ )	Dirac ( $x = 0$ )	Exp.	NR	K-H	Dirac
$1s_{1/2}$	3234.5	3425.2	3424.3	3449.6	3235.0	3425.8	3424.7
$2s_{1/2}$	511.08	559.66	559.41	570.3	511.65	560.16	559.90
$2p_{1/2}$	485.54	499.31	530.44	540.6	486.10	499.80	530.92
$2p_{3/2}$			486.18	495.0			486.67
$3s_{1/2}$	111.54	122.65	122.55	127.6	112.18	123.21	123.11
$3p_{1/2}$	100.25	103.81	110.06	113.8	100.89	104.37	110.62
$3p_{3/2}$			101.11	104.9			101.67
$3d_{3/2}$	79.136	78.279	79.373	82.1	79.766	78.835	79.926
$3d_{5/2}$			77.426	79.9			77.980
$4s_{1/2}$	21.766	24.399	24.360	26.0	22.345	24.927	24.886
$4p_{1/2}$	17.422	18.204	19.573	20.0	17.993	18.722	20.094
$4p_{3/2}$			17.596	18.6			18.108
$4d_{3/2}$	9.7069	9.5241	9.7085	10.7	10.2593	10.0211	10.2044
$4d_{5/2}$			9.3555	9.8			9.8481
$4f_{5/2}$	0.51121	0.27397	0.27836	1.1	0.97973	0.68624	0.68808
$4f_{7/2}$			0.23872	0.64432			
$5s_{1/2}$	2.8910	3.2622	3.2535	2.9	3.1391	3.5212	3.5080
$5p_{1/2}$	1.7440	1.7855	1.9675	1.9	1.9507	1.9934	2.1841
$5p_{3/2}$			1.7044				1.9024
$5d_{3/2}$	0.24498	0.20467	0.21117	0.33041	0.28096	0.28802	
$5d_{5/2}$			0.19911			0.26996	
$6s_{1/2}$	0.32490	0.34517	0.34482		0.34851	0.37381	0.37229
$-E_{total}$ (Ryd)	20065.2346	20842.7265	20857.4769		20064.7882	20842.4974	20857.2522



(continued)

(g) Eu

$-E_n$ (Ryd)	LDA ground con.: $4f^{7-x}5d^x6s^2$				$4f^65d^16s^2$		
	NR ( $x=0$ )	K-H ( $x=0$ )	Dirac ( $x=0$ )	Exp.	NR	K-H	Dirac
$1s_{1/2}$	3344.7	3549.3	3548.3	3572.1	3345.2	3549.7	3548.7
$2s_{1/2}$	530.48	582.78	582.50	593.3	531.06	583.28	582.99
$2p_{1/2}$	504.44	519.30	552.82	562.2	505.00	519.79	553.30
$2p_{3/2}$			505.25	514.1			505.73
$3s_{1/2}$	116.22	128.27	128.17	132.8	116.86	128.84	128.73
$3p_{1/2}$	104.6	108.54	115.33	119.0	105.29	109.11	115.88
$3p_{3/2}$			105.64	109.3			106.19
$3d_{3/2}$	83.010	82.150	83.343	85.7	83.645	82.710	83.888
$3d_{5/2}$			81.232	83.5			81.778
$4s_{1/2}$	22.613	25.492	25.454	26.7	23.198	26.027	25.979
$4p_{1/2}$	18.12	19.000	20.497	21.2	18.706	19.524	21.016
$4p_{3/2}$			18.346	19.2			18.857
$4d_{3/2}$	10.142	9.9663	10.173	10.3	10.702	10.471	10.669
$4d_{5/2}$			9.7871	10.2			10.280
$4f_{5/2}$	0.54202	0.29324	0.30238	1.7	1.02147	0.71698	0.71842
$4f_{7/2}$			0.25711				
$5s_{1/2}$	2.9629	3.3659	3.3581	2.6	3.2171	3.6334	3.6186
$5p_{1/2}$	1.7801	1.8268	2.0242	1.8	1.9923	2.0420	2.2470
$5p_{3/2}$			1.7412				
$5d_{3/2}$	0.23904	0.19777	0.20463		0.32585	0.27528	0.28246
$5d_{5/2}$			0.19246				
$6s_{1/2}$	0.32814	0.34948	0.34922		0.35246	0.37962	0.37794
$-E_{total}$ (Ryd)	20842.1926	21676.1440	21692.5015		20841.7042	21675.8824	21692.2898

(h) Gd

$-E_n$ (Ryd)	$4f^75d^16s^2$				LDA ground con.: $4f^{7-x}5d^x6s^2$		
	NR	K-H	Dirac	Exp.	NR ( $x=1.0$ )	K-H ( $x=1.0$ )	Dirac ( $x=1.0$ )
$1s_{1/2}$	3457.3	3676.4	3675.3	3699.5	3456.8	3676.0	3674.9
$2s_{1/2}$	550.81	606.97	606.66	617.0	550.23	606.46	606.17
$2p_{1/2}$	524.25	540.20	576.25	584.09	523.68	539.69	575.77
$2p_{3/2}$			525.17	533.47			524.68
$3s_{1/2}$	121.61	134.60	134.49	138.6	120.96	134.03	133.93
$3p_{1/2}$	109.76	113.94	121.28	124.5	109.11	113.37	120.73
$3p_{3/2}$			110.81	113.7			110.25
$3d_{3/2}$	87.593	86.657	87.939	89.6	86.954	86.092	87.391
$3d_{5/2}$			85.655	87.3			85.105
$4s_{1/2}$	24.055	27.146	27.099	27.5	23.464	26.604	26.568
$4p_{1/2}$	19.422	20.334	21.962	21.4	18.838	19.803	21.436
$4p_{3/2}$			19.618	20.0			19.101
$4d_{3/2}$	11.146	10.922	11.142	10.6	10.578	10.409	10.639
$4d_{5/2}$			10.718	10.4			10.218
$4f_{5/2}$	1.0586	0.74272	0.74819	0.6	0.56831	0.30793	0.32202
$4f_{7/2}$			0.69263				
$5s_{1/2}$	3.2943	3.7463	3.7313	2.7	3.0337	3.4702	3.4631
$5p_{1/2}$	2.0330	2.0900	2.3109	1.6	1.8150	1.8674	2.0808
$5p_{3/2}$			1.9865				
$5d_{3/2}$	0.32090	0.26923	0.27668		0.23275	0.19082	0.19789
$5d_{5/2}$			0.25730				
$6s_{1/2}$	0.35637	0.38540	0.38360		0.33126	0.35383	0.35366
$-E_{total}$ (Ryd)	21636.1269	22529.9558	22548.1179		21636.6532	22530.2459	22548.3560

し、Nd では4f は5d のほんの僅かだけ下に位置してこれら傾向における境界にあたっているように思われる。Gd では相対論的效果によりこれらの準位の間に逆転は生じていない。このように詳細に見ると、相対論的效果は準位間の位置関係についても原子によって異なる質的变化をもたらしていることがわかる。

また、Table II から、La, Ce, Pr に対してのよりに  $0 < x < 1$  を満たす  $x$  で LDA 基底配置が起こるときは4f と5d 準位は非常に接近した位置にあること、また4f, 5d, 6s 軌道準位の位置関係は  $x$  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]に引き続き希土類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) アクチニド原子についてと同様、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、一部実験事実と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かなり改善された。

4) 今後の課題は、相対論的效果に加えてスピン分極[7]および軌道分極[8]の効果調べ、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, 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
- [2] A.E. Sandström: *Encyclopedia of Physics*, **30**, 78, 1957, ed. Flügge, Springer-Verlag.
- [3] 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.
- [4] 成田 章, 大石浩司, 鎌田慎也: 秋田高専研究紀要, **33**, 89, 1997. この論文を IV と引用する。
- [5] L. Brewer: *J. Opt. Soc. Am.* **61**, 1101, 1971; **61**, 1666, 1971.
- [6] V.L. Moruzzi, F.F. Janak and A.R. Williams: *Calculated Electronic Properties of Metals*, Pergamon Press Inc., 1978.
- [7] A.H. MacDonald: *J. Phys. C*, **16**, 3869, 1983.
- [8] M. Higuchi and A. Hasegawa: *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 149, 1997.