

# 原子構造計算 VII

—Tb~Lu に対して—

成 田 章・佐々木 雅 典\*

## Atomic Structure Calculations VII —For Tb~Lu—

Akira NARITA and Masanori SASAKI\*

(2000年11月30日受理)

The self-consistent relativistic and semi-relativistic atomic structure calculations based on the density functional theory are numerically carried out for from Tb to Lu atoms in the rare earth series. In both calculations, the orbital and total energies are investigated by assuming the electronic configurations without the spin polarization. Particularly, in the relativistic calculations, the results obtained using the various exchange-correlation energies in LDA and GGA are compared, in which the effect of the exchange-correlation energy due to PBE is noted. As a consequence, it is found that the calculated orbital energies are in sufficiently good agreement with the experimental results and the contradictions presented in La, Ce, Pr and Nd atoms in the previous computations are not observed. For the total energies, the large discrepancies in comparison with the experiments are found for atoms locating at the central positions in the rare earth series such as Tb and Dy. In order to check these discrepancies, the semi-relativistic calculations are performed assuming the electronic configurations having the spin polarization obeying the Hund rule and using the exchange-correlation energy due to GL in LSDA. It is confirmed that the discrepancies are considerably improved by the spin polarization effect. On the other hand, it is also observed that the results due to PBE almost agree with those by PW91.

### 1. はじめに

我々はこれまでに遷移原子(3d), 希土類及びアクチニド系列におけるシリーズ前半の原子 (La~Gd, Ac~Cm) に対して自己無撞着な原子構造計算を行って来た<sup>1)~6)</sup>。特に, La~Gd の 8 個の原子に対しては, 実験との比較に注目しながら相対論的效果, 密度汎関数理論における LDA, LSDA および GGA の有効性, などを系統的に調べて来た<sup>2),4),6)</sup>。その結果, これらの原子に対してはアクチニド原子も含めて相対論的效果は極めて重要であり, この効果を取り込むことなしには実験結果<sup>7)</sup>との一致を得ることができない, ということが明らかになった。LDA や

GGA については, その理論が多体効果を近似的に繰り込んだ一体の理論であるにもかかわらず<sup>8),9)</sup>, 数値計算が比較的簡単であるという長所を有しかつ精度的にもそんなに悪いものではない, という感触を得て来た。

しかし, 特に La, Ce, Pr, Nd については, 4f, 5d, 6s などの最外殻軌道に関する計算結果に含まれる自己矛盾などが見いだされており, 満足のいくものではない。また, Ce, Gd については, 励起配置の全エネルギーに対して質的にも実験に矛盾するものが含まれており, 未だ解決されていないと言ってよい<sup>6)</sup>。

現在, 我々はこれらの矛盾点を解決できる最良の方法は, これまでの全ての計算において仮定して来た電子密度に対する球対称近似を見直すことである

\* 秋田高専学生

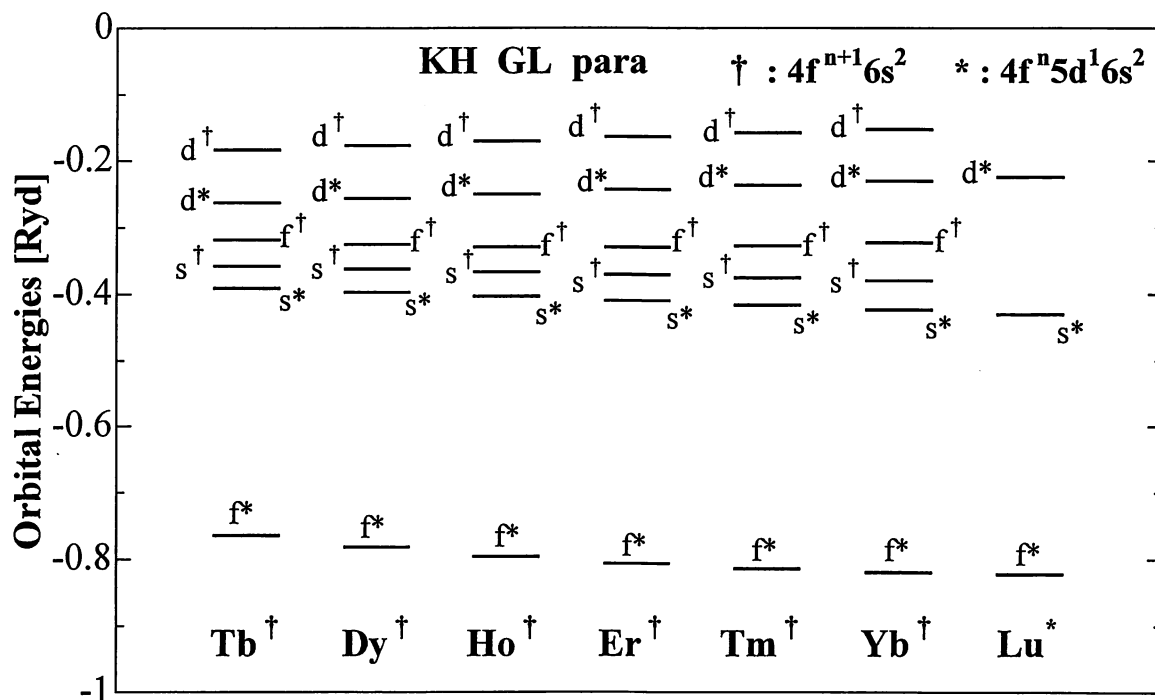


Fig. 1. The 4f, 5d and 6s orbital energies obtained by the semi-relativistic atomic structure calculations (KH)<sup>14)</sup> are compared for latter seven atoms in rare earth series. These calculations were carried out on a basis of LDA in the density functional theory with the exchange-correlation energy due to Gunnarsson-Lundqvist (GL)<sup>17)</sup>. The symbols of \* and † indicate the results obtained using the electronic configurations of 4f<sup>n</sup>5d<sup>1</sup>6s<sup>2</sup> and 4f<sup>n+1</sup>6s<sup>2</sup>, respectively, and the symbol attached to atom name specifies the experimentally determined ground electronic configuration. The balanced spin configuration without the spin polarization is used for each electronic configuration.

と考えている。つまり、軌道分極の効果をそろそろ真面目に考えなければならないということである<sup>10),11)</sup>。

今回は、希土類原子に対する構造計算を一応完結させる意味で、この系列におけるシリーズ後半の原子(Tb~Lu)について原子構造計算を行うことにする。興味のある点は、これらの原子についてもシリーズ前半に対するものと似たような矛盾があるのかということ、および軌道エネルギーと全エネルギーについての実験との比較である。さらに、GGAにおける交換・相関エネルギーとしてPW91が知られているが、その簡易形としてPBEが提案されているのでこれによる結果をPW91によるものと比較することも行う<sup>12),13)</sup>。

## 2. 計算方法

Tb~Luまでの7個の原子について、次のような自己無撞着な原子構造計算を行う。電子密度についてはこれまでと同様に球対称近似を行い、ポテンシャルについてはLatterの補正を採用する。仮定する電子配置においてスピン分極がないとした場合(パ

ラ配置)については、半相対論的計算(KH)と相対論的計算(Dirac)を行う<sup>8,14,15)</sup>。このとき交換・相関エネルギー密度として、LDAにおいては、Hedin-Lundqvist (HL)<sup>16)</sup>、Gunnarsson-Lundqvist (GL)<sup>17)</sup>、Vosko-Wilk-Nusair (VWN)<sup>18)</sup>およびPerdew-Wang (PW)<sup>19)</sup>によるもの、GGAにおいてはPerdew-Wang (PW91)<sup>12)</sup>、Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)<sup>13)</sup>によるものを利用する。また、スピン分極があるとした場合については、Hundの規則に従う電子配置(フェロ配置)を仮定して、スピン分極を考慮したGLによる交換・相関エネルギー密度を利用して半相対論的計算を行う。これはLSDAである。

各種の交換・相関エネルギー密度から生ずる交換・相関ポテンシャルの導出については、文献を参照して戴きたい<sup>20)</sup>。なお、PBEにおける交換ポテンシャルに誤りがあったのでそれをここで訂正しておく。正しいものは次のものである。

$$V_x^{PBE}(\sigma, r) = \frac{4}{3} \epsilon_x^\sigma(\rho_\sigma) \left[ 1 + \kappa - \frac{\kappa^2}{\Delta} \left( 1 + \frac{8y^2}{\Delta^2} \right) \right] - 4 \frac{\rho_\sigma}{r \rho_\sigma'} \epsilon_x^\sigma(\rho_\sigma) \frac{\kappa^2 y}{\Delta^2}$$

$$-2 \frac{\rho_\sigma \rho'_\sigma}{\rho_\sigma'^2} \varepsilon_x^\sigma(\rho_\sigma) \frac{\kappa^2 y (\kappa - 3y)}{\Delta^3} \quad (2.1)$$

文献 [20] では、右辺第 1 項  $1+8y^2/\Delta^2$  が  $1+7y^2/\Delta^2$  となっていた。この式の使用記号については、文献を参照されたい。

### 3. 計算結果と考察

#### 3.1 軌道エネルギー

パラ配置について、GL による交換・相関エネルギーを利用して、半相対論的原子構造計算から得られた 4f, 5d, 6s 軌道に対する軌道エネルギーについての結果を Fig. 1 に示す。そこでは各原子について、2 つの電子配置  $4f^{n+1}6s^2$  型と  $4f^n 5d^1 6s^2$  型についての結果を示している。実験から決められている基底電子配置は前者であり、後者は励起配置である<sup>7)</sup>。ただし、Lu については前者の型は存在しないので後者に対してのみ計算した。

基底配置  $4f^{n+1}6s^2$  型に注目して Fig. 1 を見てみよう。この図から明らかのように、エネルギー準位の位置関係は  $E_{6s} < E_{4f} < E_{5d}$  となっている。これは、前に非相対論的計算をしたときの関係  $E_{4f} < E_{6s} < E_{5d}$  と異なっており<sup>2)</sup>、相対論効果がやはり重要であることを示している。また、各準位の原子番号 (Z) による変化は弱いことがわかる。これは前回の同じ計算における 4f 準位に対する比較的大きな Z 依存性と対照的である<sup>6)</sup>。しかし、5d と 6s 軌道については、前回と似た Z 依存性を継続している。これは、Z の増加により増えた電子が 4f 軌道を占有してこの軌道が 5d, 6s 軌道に比べて内側にあるため、核電荷の増加分をほぼ完全に遮蔽してしまうためである。ただ、5d 準位は Z の増加とともに緩やかに増加するのに対して、6s 準位は緩やかに減少している。これは、6s 軌道に対して質量—速度項が効くことと、その波動関数が 5d 軌道に比べて外にあるが、広がり大きく遮蔽が多少不完全になっていることのためと考えられる。さらに、Ho より先では 4f 準位は僅かながら増加傾向を示しているが、これは Z の増加に伴う相対論的効果の増大が 4f 軌道の内側に存在している軌道の波動関数を収縮させ、4f 電子に対する遮蔽が少し強くなるためであると考えられる<sup>2)</sup>。

次に、 $4f^n 5d^1 6s^2$  型についての結果について考えよう。この場合は 4f, 5d, 6s 準位は  $4f^{n+1}6s^2$  型に比べて全て下がっており、4f 準位が最下位となっている。これは、 $4f^{n+1}6s^2$  型における 4f 電子がその外にある 5d 軌道に移ったために核電荷の遮蔽が緩められたこ

**Table I.** The total energies for various electronic configurations of each atom obtained by the relativistic calculations (Dirac) and the semi-relativistic calculations (KH) are compared with the experimental ones<sup>1)</sup>. For Dirac, the spin polarization effect is not taken into account, and for KH the effect is included. The energies are measured from the value of the experimental ground electronic configuration for each atom. Unit of energy is  $10^3 \text{ cm}^{-1}$ .

Atom	Configurations	Total Energies [ $10^3 \text{ cm}^{-1}$ ]				Exp.
		KH	Dirac			
			ferro	para		
				GL	PW	
Tb 65	$4f^9 6s^2$	0	0	0	0	0
	$4f^8 5d^1 6s^2$	12.134	27.946	27.446	27.364	0.286
	$4f^8 5d^1 6s^1$	19.403	42.310	41.642	41.586	8.191
	$4f^8 6s^2 6p^1$	30.987	43.168	41.728	41.482	13.616
	$4f^7 6s^1 6p^1$	19.699	21.702	21.134	21.050	14.6
Dy 66	$4f^{10} 6s^2$	0	0	0	0	0
	$4f^9 5d^1 6s^2$	18.775	29.925	29.460	29.398	7.565
	$4f^9 6s^2 6p^1$	20.548	22.152	21.596	21.515	14.512
	$4f^9 5d^1 6s^1$	27.794	45.690	45.079	45.049	17.1
	$4f^8 5d^1 6s^1$	17.314	20.818	20.412	20.487	17.2
Ho 67	$4f^{11} 6s^2$	0	0	0	0	0
	$4f^{10} 5d^1 6s^2$	24.754	31.590	31.169	31.104	7.7
	$4f^{11} 6s^1 6p^1$	21.327	22.655	22.065	21.977	15.4
	$4f^{11} 5d^1 6s^1$	19.215	22.257	21.884	21.943	17.6
	$4f^{10} 6s^2 6p^1$	41.142	44.861	43.428	43.191	18
Er 68	$4f^{12} 6s^2$	0	0	0	0	0
	$4f^{11} 5d^1 6s^2$	30.165	32.937	32.462	32.407	7.177
	$4f^{12} 6s^1 6p^1$	22.060	23.134	22.543	22.455	16.321
	$4f^{11} 6s^2 6p^1$	45.261	45.153	43.660	43.416	16.465
	$4f^{11} 5d^1 6s^1$	21.001	23.681	23.330	23.387	19.0
Tm 69	$4f^{13} 6s^2$	0	0	0	0	0
	$4f^{12} 5d^1 6s^2$	35.072	33.885	33.435	33.388	13.119
	$4f^{13} 6s^1 6p^1$	22.800	23.612	23.040	22.946	16.742
	$4f^{12} 5d^1 6s^1$	22.692	25.177	24.767	24.849	20.406
	$4f^{12} 6s^2 6p^1$	48.858	45.023	43.535	43.297	22.468
Yb 70	$4f^{14} 6s^2$	0	0	0	0	0
	$4f^{13} 6s^1 6p^1$	23.554	24.106	23.513	23.428	17.288
	$4f^{13} 5d^1 6s^2$	39.563	34.535	34.130	34.083	23.188
	$4f^{14} 5d^1 6s^1$	24.449	26.482	26.165	26.255	24.489
	$4f^{13} 6s^2 6p^1$	52.052	44.547	43.099	42.840	32.065
Lu 71	$4f^{14} 5d^1 6s^2$	0	0	0	0	0
	$4f^{14} 6s^2 6p^1$	11.147	8.862	7.828	7.625	4.136
	$4f^{14} 5d^1 6s^1 6p^1$	23.706	26.795	26.374	26.245	17.427
	$4f^{14} 5d^1 6s^1$	17.844	23.142	23.132	23.199	18.851
	$4f^{14} 6s^1 6p^2$	37.272	39.075	37.599	37.224	32.986

とによるもので、内側に存在している 4f 電子に対して特にその効果が強いからである。

また、La, Ce, Pr などの計算結果にあった占有軌道の準位が空軌道のものの上に位置するという自己矛盾は<sup>6)</sup>、シリーズ後半の原子に対しては見られない、ということにも注意するべきである。

Tb~Lu の 7 個の原子についての計算結果の詳細は Table II に示した。その表に示した結果および前に計算した非相対論的結果を実験と比較してみると<sup>2)</sup>、相対論的効果を取り入れた Table II の結果がはるかに良いことは明らかである。

#### 3.2 全エネルギー

Table I にいろいろな励起配置に対して原子構造計算から得られた全エネルギーの値を示し実験値と

原子構造計算 VII

**Table II.** The orbital energies obtained by the relativistic calculations (Dirac) using the various exchange-correlation energies are compared with the experimental values<sup>14)</sup>. The calculated total energies are also shown. Here, the balanced spin electronic configurations are used for all atoms. See references 16, 17, 18, 19, 12 and 13 for the exchange-correlation energies denoted by HL, GL, VWN, PW, PW91 and PBE, respectively. Unit of energy is Rydberg.

(a) Tb :  $4f^9 6s^2$

$-E_{nl}$	Dirac						Exp.
	HL	GL	VWN	PW	PW91	PBE	
1s <sub>1/2</sub>	3804.12	3804.17	3804.17	3804.15	3808.06	3807.70	3821.61
2s <sub>1/2</sub>	630.38	630.41	630.41	630.39	630.96	630.89	640.03
2p <sub>1/2</sub>	599.25	599.28	599.28	599.26	599.59	599.48	606.48
2p <sub>3/2</sub>	544.44	544.47	544.47	544.45	544.69	544.61	552.27
3s <sub>1/2</sub>	139.80	139.82	139.82	139.80	139.96	139.95	144.61
3p <sub>1/2</sub>	126.24	126.26	126.26	126.24	126.33	126.31	129.92
3p <sub>3/2</sub>	114.93	114.95	114.95	114.93	115.00	114.98	118.43
3d <sub>3/2</sub>	91.492	91.517	91.518	91.498	91.518	91.500	93.711
3d <sub>5/2</sub>	89.023	89.047	89.048	89.028	89.046	89.029	91.227
4s <sub>1/2</sub>	27.684	27.703	27.705	27.685	27.757	27.759	29.25
4p <sub>1/2</sub>	22.375	22.394	22.396	22.376	22.417	22.415	22.80
4p <sub>3/2</sub>	19.844	19.863	19.865	19.845	19.894	19.894	20.95
4d <sub>3/2</sub>	11.089	11.108	11.110	11.089	11.105	11.102	10.80
4d <sub>5/2</sub>	10.632	10.651	10.653	10.632	10.649	10.647	10.80
4f <sub>5/2</sub>	0.32102	0.33782	0.34071	0.32010	0.31201	0.30855	0.19
4f <sub>7/2</sub>	0.26344	0.28013	0.28309	0.26250	0.25454	0.25115	0.19
5s <sub>1/2</sub>	3.55351	3.56893	3.57221	3.55145	3.54857	3.54523	2.87
5p <sub>1/2</sub>	2.12292	2.13748	2.14136	2.12050	2.11619	2.11298	1.87
5p <sub>3/2</sub>	1.79774	1.81176	1.81605	1.79513	1.79421	1.79170	1.87
5d <sub>3/2</sub>	0.18515	0.19101	0.19687	0.18253	0.17564	0.17385	
5d <sub>5/2</sub>	0.17384	0.17903	0.18459	0.17144	0.16514	0.16356	
6s <sub>1/2</sub>	0.35498	0.35798	0.36403	0.35265	0.34470	0.34325	
$-E_{total}$	23421.904	23425.331	23425.277	23422.466	23440.632	23437.945	

(b) Dy :  $4f^{10} 6s^2$

$-E_{nl}$	Dirac						Exp.
	HL	GL	VWN	PW	PW91	PBE	
1s <sub>1/2</sub>	3936.1	3936.2	3936.2	3936.1	3940.1	3939.8	3953.38
2s <sub>1/2</sub>	655.21	655.25	655.24	655.22	655.81	655.74	664.85
2p <sub>1/2</sub>	623.34	623.38	623.38	623.36	623.70	623.59	630.66
2p <sub>3/2</sub>	564.59	564.63	564.63	564.61	564.86	564.77	572.56
3s <sub>1/2</sub>	145.83	145.85	145.85	145.83	146.00	145.99	150.44
3p <sub>1/2</sub>	131.90	131.93	131.93	131.91	132.00	131.98	135.37
3p <sub>3/2</sub>	119.71	119.73	119.73	119.71	119.78	119.76	123.15
3d <sub>3/2</sub>	95.701	95.725	95.726	95.706	95.727	95.709	97.937
3d <sub>5/2</sub>	93.035	93.060	93.061	93.040	93.059	93.042	95.173
4s <sub>1/2</sub>	28.843	28.861	28.864	28.843	28.917	28.919	30.60
4p <sub>1/2</sub>	23.353	23.372	23.374	23.353	23.396	23.394	24.39
4p <sub>3/2</sub>	20.614	20.633	20.635	20.615	20.665	20.665	21.53
4d <sub>3/2</sub>	11.562	11.581	11.583	11.562	11.578	11.576	11.33
4d <sub>5/2</sub>	11.066	11.085	11.087	11.066	11.084	11.082	11.33
4f <sub>5/2</sub>	0.33353	0.35041	0.35326	0.33259	0.32431	0.32077	0.31
4f <sub>7/2</sub>	0.26906	0.28585	0.28873	0.26807	0.25995	0.25647	0.31
5s <sub>1/2</sub>	3.6606	3.6762	3.6794	3.6585	3.6553	3.6519	4.62
5p <sub>1/2</sub>	2.1800	2.1947	2.1985	2.1776	2.1727	2.1693	1.93
5p <sub>3/2</sub>	1.8319	1.8460	1.8502	1.8292	1.8279	1.8252	1.93
5d <sub>3/2</sub>	0.17862	0.18423	0.18984	0.17613	0.16935	0.16761	
5d <sub>5/2</sub>	0.16763	0.17253	0.17777	0.16539	0.15932	0.15781	
6s <sub>1/2</sub>	0.35934	0.36241	0.36839	0.35702	0.34899	0.34752	
$-E_{total}$	24320.237	24323.737	24323.675	24320.817	24339.401	24336.650	

(c) Ho :  $4f^{11} 6s^2$

$-E_{nl}$	Dirac						Exp.
	HL	GL	VWN	PW	PW91	PBE	
1s <sub>1/2</sub>	4070.9	4070.9	4070.9	4070.9	4075.0	4074.6	4087.83
2s <sub>1/2</sub>	680.65	680.68	680.68	680.66	681.26	681.19	690.46
2p <sub>1/2</sub>	648.03	648.07	648.07	648.05	648.40	648.28	655.45
2p <sub>3/2</sub>	585.12	585.15	585.15	585.13	585.39	585.30	593.21
3s <sub>1/2</sub>	152.01	152.03	152.03	152.01	152.18	152.17	156.43
3p <sub>1/2</sub>	137.71	137.74	137.74	137.72	137.81	137.79	141.32
3p <sub>3/2</sub>	124.58	124.60	124.60	124.58	124.65	124.63	127.98
3d <sub>3/2</sub>	99.992	100.016	100.017	99.997	100.018	100.000	102.27
3d <sub>5/2</sub>	97.119	97.143	97.145	97.124	97.143	97.125	99.326
4s <sub>1/2</sub>	30.026	30.044	30.047	30.026	30.102	30.103	32.02
4p <sub>1/2</sub>	24.353	24.372	24.374	24.353	24.397	24.394	25.25
4p <sub>3/2</sub>	21.393	21.412	21.414	21.393	21.445	21.445	22.53
4d <sub>3/2</sub>	12.040	12.058	12.061	12.040	12.056	12.054	11.83
4d <sub>5/2</sub>	11.503	11.522	11.524	11.503	11.521	11.519	11.83
4f <sub>5/2</sub>	0.34309	0.36006	0.36293	0.34220	0.33367	0.33012	0.27
4f <sub>7/2</sub>	0.27132	0.28819	0.29107	0.27035	0.26198	0.25849	0.27
5s <sub>1/2</sub>	3.7693	3.7850	3.7882	3.7673	3.7637	3.7602	3.76
5p <sub>1/2</sub>	2.2377	2.2526	2.2564	2.2354	2.2300	2.2265	1.49
5p <sub>3/2</sub>	1.8655	1.8798	1.8840	1.8630	1.8611	1.8583	1.49
5d <sub>3/2</sub>	0.17223	0.17755	0.18292	0.16991	0.16333	0.16167	
5d <sub>5/2</sub>	0.16168	0.16625	0.17118	0.15963	0.15385	0.15245	
6s <sub>1/2</sub>	0.36368	0.36679	0.37280	0.36140	0.35330	0.35182	
$-E_{total}$	25240.301	25243.876	25243.806	25240.901	25259.908	25257.094	

(d) Er :  $4f^{12} 6s^2$

$-E_{nl}$	Dirac						Exp.
	HL	GL	VWN	PW	PW91	PBE	
1s <sub>1/2</sub>	4208.4	4208.4	4208.4	4208.4	4212.6	4212.2	4225.11
2s <sub>1/2</sub>	706.71	706.74	706.74	706.72	707.33	707.26	716.71
2p <sub>1/2</sub>	673.33	673.36	673.36	673.34	673.70	673.59	680.91
2p <sub>3/2</sub>	606.01	606.05	606.05	606.03	606.29	606.19	614.29
3s <sub>1/2</sub>	158.34	158.36	158.36	158.34	158.52	158.51	162.17
3p <sub>1/2</sub>	143.67	143.69	143.69	143.67	143.77	143.75	147.42
3p <sub>3/2</sub>	129.53	129.56	129.56	129.54	129.61	129.59	133.16
3d <sub>3/2</sub>	104.37	104.39	104.39	104.37	104.39	104.37	106.82
3d <sub>5/2</sub>	101.28	101.30	101.30	101.28	101.30	101.28	103.58
4s <sub>1/2</sub>	31.235	31.254	31.256	31.236	31.313	31.315	33.01
4p <sub>1/2</sub>	25.376	25.395	25.397	25.377	25.421	25.418	26.92
4p <sub>3/2</sub>	22.181	22.200	22.202	22.182	22.234	22.234	23.52
4d <sub>3/2</sub>	12.524	12.542	12.544	12.524	12.540	12.537	12.99
4d <sub>5/2</sub>	11.943	11.962	11.964	11.943	11.961	11.959	12.32
4f <sub>5/2</sub>	0.35024	0.36720	0.37003	0.34934	0.34050	0.33694	0.32
4f <sub>7/2</sub>	0.27062	0.28746	0.29033	0.26965	0.26099	0.25748	0.32
5s <sub>1/2</sub>	3.8801	3.8959	3.8990	3.8781	3.8741	3.8704	4.40
5p <sub>1/2</sub>	2.2965	2.3115	2.3152	2.2942	2.2882	2.2846	2.16
5p <sub>3/2</sub>	1.8990	1.9134	1.9175	1.8965	1.8941	1.8912	2.16
5d <sub>3/2</sub>	0.16616	0.17114	0.17619	0.16398	0.15765	0.15609	
5d <sub>5/2</sub>	0.15618	0.16034	0.16490	0.15427	0.14885	0.14755	
6s <sub>1/2</sub>	0.36814	0.37130	0.37720	0.36583	0.35763	0.35614	
$-E_{total}$	26182.410	26186.060	26185.981	26183.029	26202.467	26199.588	

(e) Tm :  $4f^{13}6s^2$

$-E_{njl}$	Dirac						Exp.
	HL	GL	VWN	PW	PW91	PBE	
1s <sub>1/2</sub>	4348.7	4348.8	4348.8	4348.7	4353.0	4352.6	4365.06
2s <sub>1/2</sub>	733.39	733.42	733.42	733.40	734.03	733.96	743.490
2p <sub>1/2</sub>	699.24	699.28	699.28	699.25	699.63	699.51	706.83
2p <sub>3/2</sub>	627.28	627.31	627.31	627.29	627.56	627.46	635.62
3s <sub>1/2</sub>	164.82	164.85	164.85	164.83	165.01	164.99	169.55
3p <sub>1/2</sub>	149.77	149.80	149.80	149.78	149.88	149.85	153.60
3p <sub>3/2</sub>	134.58	134.60	134.61	134.59	134.66	134.64	138.51
3d <sub>3/2</sub>	108.83	108.85	108.85	108.83	108.85	108.83	111.32
3d <sub>5/2</sub>	105.50	105.53	105.53	105.51	105.53	105.51	107.87
4s <sub>1/2</sub>	32.473	32.492	32.494	32.474	32.553	32.554	34.67
4p <sub>1/2</sub>	26.424	26.443	26.445	26.425	26.470	26.467	28.36
4p <sub>3/2</sub>	22.980	22.999	23.001	22.980	23.034	23.033	24.74
4d <sub>3/2</sub>	13.014	13.032	13.034	13.014	13.030	13.027	13.20
4d <sub>5/2</sub>	12.387	12.405	12.408	12.387	12.405	12.403	13.20
4f <sub>3/2</sub>	0.35511	0.37208	0.37494	0.35425	0.34518	0.34156	0.39
4f <sub>5/2</sub>	0.26706	0.28392	0.28687	0.26617	0.25728	0.25374	0.39
5s <sub>1/2</sub>	3.9931	4.0090	4.0121	3.9912	3.9868	3.9830	3.91
5p <sub>1/2</sub>	2.3565	2.3716	2.3752	2.3542	2.3476	2.3439	2.37
5p <sub>3/2</sub>	1.9323	1.9468	1.9509	1.9298	1.9270	1.9239	2.37
5d <sub>3/2</sub>	0.16038	0.16500	0.16974	0.15837	0.15242	0.15095	
5d <sub>5/2</sub>	0.15105	0.15483	0.15903	0.14932	0.14433	0.14315	
6s <sub>1/2</sub>	0.37259	0.37577	0.38169	0.37029	0.36206	0.36052	
$-E_{total}$	27146.882	27150.607	27150.519	27147.520	27167.395	27164.451	

(f) Yb :  $4f^{14}6s^2$

$-E_{njl}$	Dirac						Exp.
	HL	GL	VWN	PW	PW91	PBE	
1s <sub>1/2</sub>	4491.9	4492.0	4492.0	4491.9	4496.3	4495.9	4507.84
2s <sub>1/2</sub>	760.71	760.75	760.75	760.73	761.38	761.30	770.736
2p <sub>1/2</sub>	725.78	725.82	725.82	725.80	726.18	726.06	733.38
2p <sub>3/2</sub>	648.91	648.94	648.94	648.92	649.19	649.10	657.34
3s <sub>1/2</sub>	171.47	171.49	171.49	171.47	171.66	171.64	176.26
3p <sub>1/2</sub>	156.03	156.05	156.05	156.03	156.14	156.11	159.71
3p <sub>3/2</sub>	139.72	139.74	139.74	139.72	139.80	139.77	143.31
3d <sub>3/2</sub>	113.37	113.40	113.40	113.38	113.40	113.38	115.86
3d <sub>5/2</sub>	109.81	109.83	109.83	109.81	109.83	109.81	112.29
4s <sub>1/2</sub>	33.741	33.759	33.762	33.741	33.822	33.823	35.81
4p <sub>1/2</sub>	27.498	27.517	27.519	27.499	27.545	27.541	29.16
4p <sub>3/2</sub>	23.790	23.808	23.811	23.790	23.844	23.844	25.25
4d <sub>3/2</sub>	13.510	13.529	13.531	13.511	13.527	13.524	14.56
4d <sub>5/2</sub>	12.835	12.854	12.856	12.836	12.854	12.851	13.59
4f <sub>3/2</sub>	0.35811	0.37501	0.37785	0.35732	0.34792	0.34428	0.46
4f <sub>5/2</sub>	0.26115	0.27797	0.28080	0.26026	0.25105	0.24747	0.46
5s <sub>1/2</sub>	4.1087	4.1247	4.1277	4.1069	4.1020	4.0982	3.98
5p <sub>1/2</sub>	2.4178	2.4330	2.4365	2.4157	2.4085	2.4046	1.72
5p <sub>3/2</sub>	1.9657	1.9802	1.9842	1.9632	1.9598	1.9567	1.72
5d <sub>3/2</sub>	0.15504	0.15926	0.16361	0.15319	0.14763	0.14628	
5d <sub>5/2</sub>	0.14641	0.14980	0.15357	0.14485	0.14032	0.13926	
6s <sub>1/2</sub>	0.37716	0.38038	0.38616	0.37482	0.36649	0.36493	
$-E_{total}$	28134.040	28137.842	28137.744	28134.697	28155.018	28152.008	

(g) Lu :  $4f^{14}5d^16s^2$

$-E_{njl}$	Dirac						Exp.
	HL	GL	VWN	PW	PW91	PBE	
1s <sub>1/2</sub>	4638.5	4638.6	4638.6	4638.5	4643.0	4642.6	4653.48
2s <sub>1/2</sub>	789.23	789.26	789.26	789.24	789.91	789.83	798.960
2p <sub>1/2</sub>	753.50	753.53	753.53	753.51	753.91	753.79	760.608
2p <sub>3/2</sub>	671.45	671.48	671.48	671.46	671.74	671.64	679.43
3s <sub>1/2</sub>	178.86	178.88	178.88	178.86	179.06	179.04	183.10
3p <sub>1/2</sub>	163.03	163.05	163.05	163.03	163.14	163.12	166.36
3p <sub>3/2</sub>	145.53	145.55	145.55	145.54	145.62	145.60	148.73
3d <sub>3/2</sub>	118.59	118.61	118.61	118.59	118.62	118.60	120.49
3d <sub>5/2</sub>	114.76	114.79	114.79	114.77	114.79	114.78	116.75
4s <sub>1/2</sub>	35.611	35.629	35.629	35.614	35.701	35.703	37.21
4p <sub>1/2</sub>	29.169	29.187	29.187	29.172	29.223	29.221	30.14
4p <sub>3/2</sub>	25.172	25.190	25.189	25.175	25.234	25.235	26.41
4d <sub>3/2</sub>	14.566	14.584	14.583	14.568	14.589	14.588	15.05
4d <sub>5/2</sub>	13.836	13.854	13.853	13.838	13.861	13.860	14.33
4f <sub>3/2</sub>	0.85004	0.86633	0.86619	0.85148	0.84580	0.84360	0.51
4f <sub>5/2</sub>	0.73793	0.75414	0.75400	0.73930	0.73383	0.73170	0.51
5s <sub>1/2</sub>	4.5584	4.5721	4.5727	4.5583	4.5566	4.5544	4.17
5p <sub>1/2</sub>	2.7722	2.7851	2.7864	2.7717	2.7672	2.7649	2.06
5p <sub>3/2</sub>	2.2615	2.2737	2.2755	2.2606	2.2602	2.2586	2.06
5d <sub>3/2</sub>	0.22656	0.23261	0.23790	0.22429	0.21808	0.21604	
5d <sub>5/2</sub>	0.20512	0.21054	0.21571	0.20291	0.19727	0.19544	
6s <sub>1/2</sub>	0.42435	0.42761	0.43410	0.42184	0.41601	0.41425	
$-E_{total}$	29143.901	29147.769	29147.668	29144.575	29165.352	29162.276	

比較している<sup>4)</sup>。ただし、全エネルギーは基底配置に対するものを基準として、それからの差を示している。

最初に相対論的計算結果 (Dirac) について考える。全体として、実験値との一致はあまり良いとはいえない。特に、Tb や Dy など原子番号の若いものについて良くない。これは、周期律表において Tb が Gd の隣に位置していることと、前回の計算においてわかったように Gd に対して両者の食い違いが最も大きかったことから<sup>9)</sup>、Gd に対するのと同じような原因で生じていると考えられる。Yb や Lu のように 4f 軌道に 14 個入って満杯になっている原子については、食い違いは比較的小さい。従って、Tb や Dy における大きな食い違いの原因の一つは、Gd についてもそうであったようにスピン分極が大きいことによると考えられる。

そこでスピン分極の効果を入れやすい半相対論的計算 (KH) をフェロ配置について行いその効果を調べた。その結果、Table I からわかるように、確かに Tb や Dy に対して大きな改善が得られている。これに対して、Yb や Lu についてはスピン分極が小さいことを反映してパラ配置のときと大きな差はないと言える。

ここでもう一つ触れておかなければならないことがある。それは、4f 電子の個数が基底配置のものに比べて減少している励起配置では、計算と実験との食い違いは特に大きくなっているということである。4f 電子の個数が変化すると電子密度の角度分布が変わる。これより、両方の配置に対して球対称近似を使うということが一貫性を欠き具合の悪いものとなり、全エネルギーに対して大きな食い違いとなって現れる。似たような食い違いは 5d 電子の個数に変化があるときにも起こるが、4f 電子の個数変化が引き起こす程大きいものではないということも容易にわかる。これは 4f 電子の空間分布の角度依存性が 5d 電子に対するものより大きいからである。ここで述べた食い違いを解決するためには、計算の中に何らかの方法で電子分布の角度依存性を取り入れる必要がある。

### 3.3 PBE の効果

Table I と II において、交換・相関エネルギーとして PBE を用いて得られた結果は PW91 を用いて得られたものと殆ど一致し、両者の優劣については甲乙をつけがたいと言える。PBE の方が形が単純な分だけ使い易いと考えられる。しかも、PBE は

PW91 に比べてより多くのスケールリング則を満足しているという長所をもっている。

## 4. まとめと今後の課題

Tb から Lu まで 7 個の希土類原子に対して相対論的效果を考慮した原子構造計算を、密度汎関数法における LDA, LSDA, GGA に基づいて行った。その結果、次のようなことがわかった。

1) 軌道エネルギーについてはやはり相対論的效果が重要であり、ほぼ実験に合う結果が得られた。La, Ce, Pr, Nd などのシリーズ前半の原子に対して存在していたような、占有軌道のエネルギー準位が空軌道のそれの上に位置するというような計算上の自己矛盾は見いだされなかった。

2) 全エネルギーについては、当然予想されるように、希土類系列の中央付近に位置する Tb や Dy についてはスピン分極の効果が大きくこれを導入しないと実験と大きな食い違いが生ずる。また、励起電子配置における 4f 電子の個数が基底配置に比べて異なっているときは、全エネルギーについての両者の差は実験結果から大きくずれる。それは両配置における 4f 電子の角度分布に大きな違いがあるにもかかわらず、その効果が考慮されなかったからである。

3) PW91 の簡易形として提案された PBE は PW91 と殆ど同じ結果を与えることが明らかになった。

4) 電子密度に対する球対称近似を見直して、その方向依存性を自己無撞着な計算に取り入れることが今後の課題である。

## 参考文献

- 1) A. Narita and H. Kobayashi: Research Reports of Akita National College of Technology, **31** (1996) 114
- 2) 成田 章, 大石浩司: 秋田高専研究紀要, **32** (1997) 109.
- 3) 成田 章, 安達栄輔: 秋田高専研究紀要, **32** (1997) 119.
- 4) 成田 章, 大石浩司, M. カビール: 秋田高専研究紀要, **33** (1998) 100.
- 5) 成田 章, 大石浩司, 鎌田慎也: 秋田高専研究紀要, **33** (1998) 89.
- 6) 成田 章, ラ チオング フング: 秋田高専研究紀要, **35** (2000) 124.

- 7) J. A. Bearden and A. F. Burr : Rev. Mod. Phys. **19** (1967) 125.
- 8) 成田 章 : 素材物性学雑誌, **11** (1998) 102.
- 9) 金森順次郎, 米沢富美子, 川村 清, 寺倉清之 : 「固体—構造と物性」, 岩波書店, 1997.
- 10) J. C. Slater : *The Calculation of Molecular Orbitals*, John Wiley & Sons, Inc., 1979.
- 11) M. Higuchi and A. Hasegawa : J. Phys. Soc. Japan. **66** (1997) 149.
- 12) J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh and C. Fiolhais : Phys. Rev. **B46** (1992) 6671 ; Phys. Rev. **B48** (1993) 4978 (E).
- 13) J.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof : Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 3865.
- 14) D.D. Koelling and B.N. Harmon : J. Phys. **C10** (1977) 3107.
- 15) T.L. Loucks : *Augmented Plane Wave Method*, W.A. Benjamin Inc., 1967.
- 16) L. Hedin and B.I. Lundqvist : J. Phys. **C4** (1971) 2064.
- 17) O. Gunnarsson and B.I. Lundqvist : Phys. Rev. **B13** (1976) 4274.
- 18) S.H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair : Can. J. Phys. **58** (1980) 1200.
- 19) J.P. Perdew and Y. Wang : Phys. Rev., **B45** (1992) 13244.
- 20) 成田 章, ラ チオン グ フング : 秋田高専研究紀要, **35** (2000) 117.