

DV- $X\alpha$ 法の原子軌道設定ファイル nonrel の改定

岡山理科大学 理学部 化学科 坂根弦太

gsakane@chem.ous.ac.jp

1. はじめに

教育用分子軌道計算システム eduDV を開発[1], 整備し[2], GUI での動作を実現[3-4], さらに開発を続け[5-8], 最新版のプログラム一式[9]とマニュアル[10], および論文[11]を一般公開している. eduDV, および結晶構造, 電子・核密度等の三次元データ可視化プログラム VESTA を含んだ“DV- $X\alpha$ 法のための統合支援環境”[4]は, eduDV[1-11], DV- $X\alpha$ 法[12-22], 秀丸エディタ[23], DV- $X\alpha$ 法計算支援環境[24], VESTA[25-26]から構成されており, 教育・研究目的では無償で(秀丸エディタのみシェアウェア, ただし金銭的に難儀している学生の方(学校内設置のパソコンで学生の方が使用する場合も OK)には秀丸エディタフリー制度(アカデミックフリー個人・アカデミックフリー団体)がある)全ての環境を構築することができる. 岡山理科大学情報処理センターの学生実習用パソコンの全てに eduDV, DV- $X\alpha$ 法, 秀丸エディタ, DV- $X\alpha$ 法計算支援環境, VESTA がインストールされており, 基礎化学, 物理化学, 無機化学, 有機化学, 量子化学などの講義・実習で活用できる.

これまで教育用分子軌道計算システム eduDV では, 取り扱える元素は原子番号 1 番の水素から 94 番のプルトニウムまでであったが, 今回, DV- $X\alpha$ 法の原子軌道設定ファイル nonrel を編集することにより, 原子番号 172 番のウンセプトビウムまで, 周期表の全元素が取り扱えるようになったので報告する.

2. 開発環境

Windows ノートパソコン (lenovo ThinkPad L512, CPU: Intel Core i5 CPU M 520, 2.40 GHz, RAM: 4.00 GB, OS: Windows 7 Professional Service Pack 1, 32-bit) に Open Watcom Fortran77 compiler (Version 1.9)[27]をインストールした環境を用いた.

3. 原子軌道設定ファイル nonrel

Windows 環境では通常, nonrel は C:\dvxa\data に置いてある. 原子番号 (変数名 zn), 原子の名前 (元素名, 変数名 name), 使用原子軌道 (主量子数 (変数名 xni), 方位量子数 (変数名 xli), 原子軌道の (初期エネルギー) 固有値 (原子単位, 変数名 xei), 原子軌道の (初期) 占有電子数 (変数名 xzi), 最大 mesh 点距離 (原子単位, 変数名 rn) が書かれている. 現在の nonrel の設定値は表 1 のとおり. 原子番号 1 番の水素から 94 番のプルトニウムまでの情報が存在している.

表 1. 現在の nonrel の設定値

zn	元素	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s	7p	rn
001	H	1s ¹																			20
002	HE	1s ²																			20
003	LI	1s ²	2s ¹	2p ⁰																	20
004	BE	1s ²	2s ²	2p ⁰																	20
005	B	1s ²	2s ²	2p ¹																	20
006	C	1s ²	2s ²	2p ²																	20
007	N	1s ²	2s ²	2p ³																	20

008	O	1s ²	2s ²	2p ⁴															20
009	F	1s ²	2s ²	2p ⁵															20
010	NE	1s ²	2s ²	2p ⁶															20
011	NA	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ¹	3p ⁰	3d ⁰												20
012	MG	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁰	3d ⁰												20
013	AL	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ¹	3d ⁰												20
014	SI	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ²	3d ⁰												20
015	P	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ³	3d ⁰												20
016	S	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁴	3d ⁰												20
017	CL	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁵	3d ⁰												20
018	AR	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶													20
019	K	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶		4s ¹	4p ⁰										30
020	CA	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶		4s ²	4p ⁰										30
021	SC	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹	4s ²	4p ⁰										30
022	TI	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ²	4s ²	4p ⁰										30
023	V	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ³	4s ²	4p ⁰										30
024	CR	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ⁵	4s ¹	4p ⁰										30
025	MN	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ⁵	4s ²	4p ⁰										30
026	FE	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ⁶	4s ²	4p ⁰										30
027	CO	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ⁷	4s ²	4p ⁰										30
028	NI	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ⁹	4s ¹	4p ⁰										30
029	CU	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ¹	4p ⁰										30
030	ZN	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁰										30
031	GA	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ¹										30
032	GE	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ²										30
033	AS	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ³										30
034	SE	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁴										30
035	BR	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁵										30
036	KR	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶										30
037	RB	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶			5s ¹							40
038	SR	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶			5s ²							40
039	Y	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹		5s ²	5p ⁰						40
040	ZR	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ²		5s ²	5p ⁰						40
041	NB	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ⁴		5s ¹	5p ⁰						40
042	MO	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ⁵		5s ¹	5p ⁰						30
043	TC	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ⁵		5s ²	5p ⁰						40
044	RU	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ⁷		5s ¹	5p ⁰						40
045	RH	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ⁸		5s ¹	5p ⁰						40
046	PD	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ⁹		5s ¹	5p ⁰						30
047	AG	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰		5s ¹	5p ⁰						40
048	CD	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰		5s ²	5p ⁰						40
049	IN	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰		5s ²	5p ¹						30
050	SN	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰		5s ²	5p ²						40
051	SB	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰		5s ²	5p ³						40
052	TE	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰		5s ²	5p ⁴						40
053	I	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰		5s ²	5p ⁵						30
054	XE	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰		5s ²	5p ⁶						40
055	CS	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰		5s ²	5p ⁶			6s ¹			40
056	BA	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰		5s ²	5p ⁶			6s ²			40
057	LA	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ⁰	5s ²	5p ⁶	5d ¹		6s ²	6p ⁰		30
058	CE	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ²	5s ²	5p ⁶	5d ⁰		6s ²	6p ⁰		40
059	PR	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ³	5s ²	5p ⁶	5d ⁰		6s ²	6p ⁰		40
060	ND	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ⁴	5s ²	5p ⁶	5d ⁰		6s ²	6p ⁰		30
061	PM	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ⁵	5s ²	5p ⁶	5d ⁰		6s ²	6p ⁰		30
062	SM	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ⁶	5s ²	5p ⁶	5d ⁰		6s ²	6p ⁰		40
063	EU	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ⁷	5s ²	5p ⁶	5d ⁰		6s ²	6p ⁰		40
064	GD	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ⁷	5s ²	5p ⁶	5d ¹		6s ²	6p ⁰		30
065	TB	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ⁹	5s ²	5p ⁶	5d ⁰		6s ²	6p ⁰		30
066	DY	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ¹⁰	5s ²	5p ⁶	5d ⁰		6s ²	6p ⁰		40
067	HO	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ¹¹	5s ²	5p ⁶	5d ⁰		6s ²	6p ⁰		40
068	ER	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ¹²	5s ²	5p ⁶	5d ⁰		6s ²	6p ⁰		30
069	TM	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ¹³	5s ²	5p ⁶	5d ⁰		6s ²	6p ⁰		30
070	YB	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ¹⁴	5s ²	5p ⁶	5d ⁰		6s ²	6p ⁰		40
071	LU	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ¹⁴	5s ²	5p ⁶	5d ¹		6s ²	6p ⁰		40
072	HF	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ¹⁴	5s ²	5p ⁶	5d ²		6s ²	6p ⁰		30
073	TA	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ¹⁴	5s ²	5p ⁶	5d ³		6s			

074	W	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ¹⁴	5s ²	5p ⁶	5d ⁴		6s ²	6p ⁰				40
075	RE	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ¹⁴	5s ²	5p ⁶	5d ⁶		6s ²	6p ⁰				30
076	OS	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ¹⁴	5s ²	5p ⁶	5d ⁶		6s ²	6p ⁰				40
077	IR	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ¹⁴	5s ²	5p ⁶	5d ⁷		6s ²	6p ⁰				40
078	PT	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ¹⁴	5s ²	5p ⁶	5d ⁹		6s ¹	6p ⁰				30
079	AU	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ¹⁴	5s ²	5p ⁶	5d ¹⁰		6s ¹	6p ⁰				40
080	HG	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ¹⁴	5s ²	5p ⁶	5d ¹⁰		6s ²	6p ⁰				40
081	TL	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ¹⁴	5s ²	5p ⁶	5d ¹⁰		6s ²	6p ¹				30
082	PB	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ¹⁴	5s ²	5p ⁶	5d ¹⁰		6s ²	6p ²				40
083	BI	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ¹⁴	5s ²	5p ⁶	5d ¹⁰		6s ²	6p ³				30
084	PO	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ¹⁴	5s ²	5p ⁶	5d ¹⁰		6s ²	6p ⁴				40
085	AT	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ¹⁴	5s ²	5p ⁶	5d ¹⁰		6s ²	6p ⁵				40
086	RN	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ¹⁴	5s ²	5p ⁶	5d ¹⁰		6s ²	6p ⁶				30
087	FR	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ¹⁴	5s ²	5p ⁶	5d ¹⁰		6s ²	6p ⁶		7s ¹	7p ⁰	40
088	RA	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ¹⁴	5s ²	5p ⁶	5d ¹⁰		6s ²	6p ⁶		7s ²	7p ⁰	40
089	AC	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ¹⁴	5s ²	5p ⁶	5d ¹⁰	5f ⁰	6s ²	6p ⁶	6d ¹	7s ²	7p ⁰	30
090	TH	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ¹⁴	5s ²	5p ⁶	5d ¹⁰	5f ⁰	6s ²	6p ⁶	6d ²	7s ²	7p ⁰	40
091	PA	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ¹⁴	5s ²	5p ⁶	5d ¹⁰	5f ²	6s ²	6p ⁶	6d ¹	7s ²	7p ⁰	40
092	U	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ¹⁴	5s ²	5p ⁶	5d ¹⁰	5f ³	6s ²	6p ⁶	6d ¹	7s ²	7p ⁰	40
093	NP	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ¹⁴	5s ²	5p ⁶	5d ¹⁰	5f ⁵	6s ²	6p ⁶	6d ⁰	7s ²	7p ⁰	40
094	PU	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ¹⁴	5s ²	5p ⁶	5d ¹⁰	5f ⁶	6s ²	6p ⁶	6d ⁰	7s ²	7p ⁰	40

※網掛けの箇所は、電子が入っていく原子軌道

4. 原子の基底状態の電子配置の検討

“handbook of atomic data”[28]によると、中性の孤立原子（単原子）の基底状態の電子配置では、以下の順番で原子軌道に電子が入っていく． $1s^{1-2}({}_1\text{H}\sim{}_2\text{He}) \rightarrow 2s^{1-2}({}_3\text{Li}\sim{}_4\text{Be}) \rightarrow 2p^{1-6}({}_5\text{B}\sim{}_{10}\text{Ne}) \rightarrow 3s^{1-2}({}_{11}\text{Na}\sim{}_{12}\text{Mg}) \rightarrow 3p^{1-6}({}_{13}\text{Al}\sim{}_{18}\text{Ar}) \rightarrow 4s^{1-2}({}_{19}\text{K}\sim{}_{20}\text{Ca}) \rightarrow 3d^{1-10}({}_{21}\text{Sc}\sim{}_{30}\text{Zn}) \rightarrow 4p^{1-6}({}_{31}\text{Ga}\sim{}_{36}\text{Kr}) \rightarrow 5s^{1-2}({}_{37}\text{Rb}\sim{}_{38}\text{Sr}) \rightarrow 4d^{1-10}({}_{39}\text{Y}\sim{}_{48}\text{Cd}) \rightarrow 5p^{1-6}({}_{49}\text{In}\sim{}_{54}\text{Xe}) \rightarrow 6s^{1-2}({}_{55}\text{Cs}\sim{}_{56}\text{Ba}) \rightarrow 4f^{1-14}({}_{57}\text{La}\sim{}_{70}\text{Yb}) \rightarrow 5d^{1-10}({}_{71}\text{Lu}\sim{}_{80}\text{Hg}) \rightarrow 6p^{1-6}({}_{81}\text{Tl}\sim{}_{86}\text{Rn}) \rightarrow 7s^{1-2}({}_{87}\text{Fr}\sim{}_{88}\text{Ra}) \rightarrow 5f^{1-14}({}_{89}\text{Ac}\sim{}_{102}\text{No})$ ．このような規則でローレンシウム以降の原子の電子の入り方を推定すると、 $6d^{1-10}({}_{103}\text{Lr}\sim{}_{112}\text{Cn}) \rightarrow 7p^{1-6}({}_{113}\text{Uut}\sim{}_{118}\text{Uuo})$ となる．

“Ionization Potentials and Ionization Limits Derived from the Analyses of Optical Spectra(NSRDS-NBS 34)”[29]は、光学スペクトルの実験値から原子の電子配置を決定している．比較的新しい情報“Atomic Spectroscopy”[30]を確認したところ、 ${}_1\text{H}\sim{}_{104}\text{Rf}$ の基底状態の電子配置が掲載されており、それらの電子配置は ${}_1\text{H}\sim{}_{95}\text{Am}$ に関しては NSRD-NBS 34[29]の電子配置と一致していた（NSRD-NBS 34[29]には ${}_{96}\text{Cm}\sim{}_{104}\text{Rf}$ のデータは掲載されていない）．

原子軌道に規則的に（順序良く）電子が入っていくと仮定して考えられた原子の電子配置[28]に比べ、分光実験結果に基づいて検討された原子の電子配置[30]は 19 元素において、原子の電子配置が異なっている（表 2）．

表 2．規則的でない電子の入り方をする元素

元素	handbook of atomic data [28]の電子配置	Atomic Spectroscopy [30]の電子配置
${}_{24}\text{Cr}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{3d^4 4s^2}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{3d^5 4s^1}$
${}_{29}\text{Cu}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{3d^9 4s^2}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{3d^{10} 4s^1}$
${}_{41}\text{Nb}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 \underline{4d^3 5s^2}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 \underline{4d^4 5s^1}$
${}_{42}\text{Mo}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 \underline{4d^4 5s^2}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 \underline{4d^5 5s^1}$
${}_{44}\text{Ru}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 \underline{4d^6 5s^2}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 \underline{4d^7 5s^1}$

45Rh	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 \underline{4d^7 5s^2}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 \underline{4d^8 5s^1}$
46Pd	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 \underline{4d^8 5s^2}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 \underline{4d^{10}}$
47Ag	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 \underline{4d^9 5s^2}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 \underline{4d^{10} 5s^1}$
57La	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 \underline{4f^1 5s^2 5p^6 6s^2}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 \underline{4f^1 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2}$
58Ce	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 \underline{4f^2 5s^2 5p^6 6s^2}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 \underline{4f^1 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2}$
64Gd	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 \underline{4f^8 5s^2 5p^6 6s^2}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 \underline{4f^7 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2}$
78Pt	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 \underline{4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^8 6s^2}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 \underline{4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^9 6s^1}$
79Au	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 \underline{4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^9 6s^2}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 \underline{4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^1}$
89Ac	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 \underline{4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 5f^1 6s^2 6p^6 7s^2}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 \underline{4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^6 6d^1 7s^2}$
90Th	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 \underline{4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 5f^2 6s^2 6p^6 7s^2}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 \underline{4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^6 6d^2 7s^2}$
91Pa	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 \underline{4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 5f^3 6s^2 6p^6 7s^2}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 \underline{4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 5f^2 6s^2 6p^6 6d^1 7s^2}$
92U	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 \underline{4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 5f^4 6s^2 6p^6 7s^2}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 \underline{4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 5f^3 6s^2 6p^6 6d^1 7s^2}$
93Np	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 \underline{4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 5f^5 6s^2 6p^6 7s^2}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 \underline{4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 5f^4 6s^2 6p^6 6d^1 7s^2}$
96Cm	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 \underline{4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 5f^8 6s^2 6p^6 7s^2}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 \underline{4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 5f^7 6s^2 6p^6 6d^1 7s^2}$

nonrel (表 1) は分光実験結果に基づく電子配置[30]をほとんど反映しているが、ニッケル、パラジウム、セリウム、ネプツニウムの 4 元素については文献[30]の電子配置と異なっている (表 3)。

表 3. nonrel で文献[30]と異なる電子配置をとっている元素

元素	文献[30]の電子配置	nonrel の電子配置
24Ni	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{3d^8 4s^2}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{3d^9 4s^1 4p^0}$
46Pd	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 \underline{4d^{10}}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 \underline{4d^9 5s^1 5p^0}$
58Ce	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 \underline{4f^1 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 \underline{4f^2 5s^2 5p^6 5d^0 6s^2 6d^0}$
93Np	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 \underline{4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 5f^4 6s^2 6p^6 6d^1 7s^2}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 \underline{4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 5f^5 6s^2 6p^6 6d^0 7s^2 7p^0}$

表 3 の 4 元素について、原子軌道のエネルギー固有値を計算して、妥当な電子配置を検討した。

【ニッケル, $_{28}\text{Ni}$ 】

現状の nonrel を初期値とした eduDV でニッケル原子の電子状態を計算してみると、

Ni 1s	$n = 1, l = 0, m = 0$	-297.78187 hartree	2 電子
Ni 2s	$n = 2, l = 0, m = 0$	-34.92443 hartree	2 電子
Ni 2p _z	$n = 2, l = 1, m = 0$	-30.48959 hartree	2 電子
Ni 2p _y	$n = 2, l = 1, m = -1$	-30.48958 hartree	2 電子
Ni 2p _x	$n = 2, l = 1, m = 1$	-30.48958 hartree	2 電子
Ni 3s	$n = 3, l = 0, m = 0$	-3.53981 hartree	2 電子
Ni 3p _x	$n = 3, l = 1, m = 1$	-2.18867 hartree	2 電子
Ni 3p _y	$n = 3, l = 1, m = -1$	-2.18867 hartree	2 電子
Ni 3p _z	$n = 3, l = 1, m = 0$	-2.18866 hartree	2 電子
Ni 3d _{z²}	$n = 3, l = 2, m = 0$	0.02158 hartree	2 電子
Ni 3d _{xy}	$n = 3, l = 2, m = -2$	0.02173 hartree	2 電子
Ni 3d _{x²-y²}	$n = 3, l = 2, m = 2$	0.02173 hartree	2 電子
Ni 4s	$n = 4, l = 0, m = 0$	0.02178 hartree	2 電子
Ni 3d _{xz}	$n = 3, l = 2, m = 1$	0.02178 hartree	2 電子
Ni 3d _{yz}	$n = 3, l = 2, m = -1$	0.02179 hartree	0 電子
Ni 4p _z	$n = 4, l = 1, m = 0$	0.22648 hartree	0 電子
Ni 4p _x	$n = 4, l = 1, m = 1$	0.22692 hartree	0 電子
Ni 4p _y	$n = 4, l = 1, m = -1$	0.22700 hartree	0 電子

電子配置は $3d^8 4s^2$ となったが、 $3d$ 軌道と $4s$ 軌道のエネルギー固有値に有意の差はほとんど見られない。

足立裕彦によって開発された原子構造計算プログラム DIRACFG でニッケル原子の電子配置を $3d^8 4s^2$, $3d^9 4s^1$, $3d^{10} 4s^0$ の 3 通りに設定してそれぞれ計算（非相対論，非スピン分極）を行った。

【Ni, $3d^8 4s^2$ 】

*** ORBITAL EIGENVALUE***				
N	L	J	ENERGY	OCCUP.
1.0	0.0	0.0	-298.305370	2.00000
2.0	0.0	0.0	-35.379495	2.00000
2.0	1.0	0.0	-30.945145	6.00000
3.0	0.0	0.0	-3.937439	2.00000
3.0	1.0	0.0	-2.579190	6.00000
3.0	2.0	0.0	-0.326222	8.00000
4.0	0.0	0.0	-0.184294	2.00000
4.0	1.0	0.0	-0.029316	0.00000

【Ni, $3d^9 4s^1$ 】

*** ORBITAL EIGENVALUE***				
N	L	J	ENERGY	OCCUP.
1.0	0.0	0.0	-298.112113	2.00000
2.0	0.0	0.0	-35.164958	2.00000
2.0	1.0	0.0	-30.732870	6.00000
3.0	0.0	0.0	-3.744548	2.00000
3.0	1.0	0.0	-2.390486	6.00000
3.0	2.0	0.0	-0.162031	9.00000
4.0	0.0	0.0	-0.142193	1.00000
4.0	1.0	0.0	-0.013134	0.00000

【Ni, $3d^{10} 4s^0$ 】

*** ORBITAL EIGENVALUE***				
N	L	J	ENERGY	OCCUP.
1.0	0.0	0.0	-297.990345	2.00000
2.0	0.0	0.0	-35.029787	2.00000
2.0	1.0	0.0	-30.599229	6.00000
3.0	0.0	0.0	-3.617134	2.00000
3.0	1.0	0.0	-2.265619	6.00000
3.0	2.0	0.0	-0.056861	10.00000
4.0	0.0	0.0	-0.112387	0.00000
4.0	1.0	0.0	-0.004524	0.00000

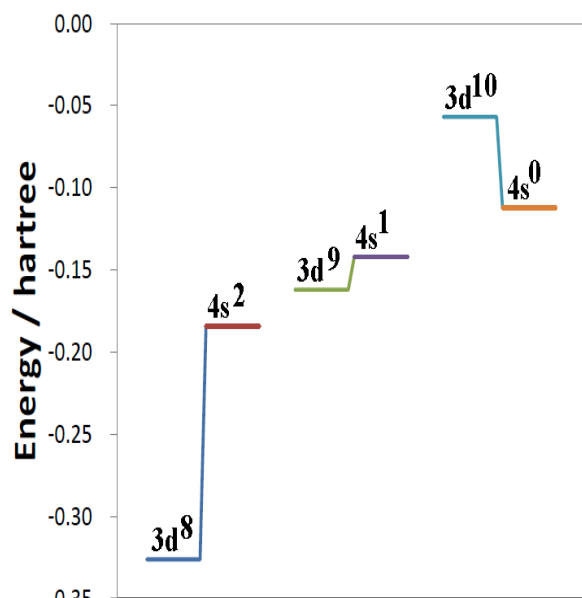


図 1. ニッケルの 3 種類の電子配置

図 1 に、 $3d^8 4s^2$, $3d^9 4s^1$, $3d^{10} 4s^0$ の計算結果（縦軸は原子軌道のエネルギー固有値）を示す。

$3d^8 4s^2$ の電子配置で計算したニッケル孤立原子（単原子）の電子状態において、8 個の電子が入った $3d$ 原子軌道 ($n=3, l=2$) のエネルギー固有値 (-0.326222 hartree) は、2 個の電子が入った $4s$ 原子軌道 ($n=4, l=0$) のエネルギー固有値 (-0.184294 hartree) より明らかに値が小さく、内殻側に入り込んでいいる。空席が 2 つある $3d$ 原子軌道の方が、2 電子が入っている $4s$ 原子軌道より内殻側におり、この電子配置は不適当な可能性がある ($4s$ 電子の少なくとも 1 個が $3d$ に入っていく可能性の是非を検討するべき) ことが分かる。

$3d^9 4s^1$ では、 $3d$ と $4s$ の固有値が接近しているが ($3d$: -0.162031 hartree, $4s$: -0.142193 hartree), $3d$ の方が内殻側にいるため、この電子配置は妥当である (もし $4s$ の方が内殻側にいた場合は、 $3d$ 電子の少なくとも 1 個が $4s$ に入っていくべきであり、その場合は $3d^8 4s^2$ が妥当な電子配置となる)。ただし $4s$ 電子がもう 1 個、 $3d$ に入っていく可能性を検討する必要がある。

$3d^{10} 4s^0$ では、電子の入っていない (空席が 2 つある) $4s$ の固有値 (-0.112387 hartree) が、10 電子入っている $3d$ の固有値 (-0.056861 hartree) より小さくなっており (内殻側に入り込んでおり)、この

電子配置は不適当 (3d 電子の少なくとも 1 個は 4s に入っていくべき) ことが分かる.

以上の検討により, nonrel で採用されているニッケル原子の電子配置 $3d^9 4s^1$ は妥当である.

【パラジウム, ^{46}Pd 】

現状の nonrel を初期値とした eduDV でパラジウム原子の電子状態を計算してみると,

Pd 1s	$n=1, l=0, m=0$	-860.61099 hartree	2 電子
Pd 2s	$n=2, l=0, m=0$	-123.10984 hartree	2 電子
Pd 2p _z	$n=2, l=1, m=0$	-114.42982 hartree	2 電子
Pd 2p _x	$n=2, l=1, m=1$	-114.42978 hartree	2 電子
Pd 2p _y	$n=2, l=1, m=-1$	-114.42978 hartree	2 電子
Pd 3s	$n=3, l=0, m=0$	-21.94869 hartree	2 電子
Pd 3p _y	$n=3, l=1, m=-1$	-18.46921 hartree	2 電子
Pd 3p _x	$n=3, l=1, m=1$	-18.46921 hartree	2 電子
Pd 3p _z	$n=3, l=1, m=0$	-18.46917 hartree	2 電子
Pd 3d _z ²	$n=3, l=2, m=0$	-12.01734 hartree	2 電子
Pd 3d _{yz}	$n=3, l=2, m=-1$	-12.01732 hartree	2 電子
Pd 3d _{xz}	$n=3, l=2, m=1$	-12.01732 hartree	2 電子
Pd 3d _{xy}	$n=3, l=2, m=-2$	-12.01731 hartree	2 電子
Pd 3d _x ² -y ²	$n=3, l=2, m=2$	-12.01731 hartree	2 電子
Pd 4s	$n=4, l=0, m=0$	-2.74509 hartree	2 電子
Pd 4p _x	$n=4, l=1, m=1$	-1.67331 hartree	2 電子
Pd 4p _y	$n=4, l=1, m=-1$	-1.67331 hartree	2 電子
Pd 4p _z	$n=4, l=1, m=0$	-1.67330 hartree	2 電子
Pd 4d _z ²	$n=4, l=2, m=0$	-0.03078 hartree	2 電子
Pd 4d _x ² -y ²	$n=4, l=2, m=2$	-0.03075 hartree	2 電子
Pd 4d _{xy}	$n=4, l=2, m=-2$	-0.03074 hartree	2 電子
Pd 4d _{xz}	$n=4, l=2, m=1$	-0.03072 hartree	2 電子
Pd 4d _{yz}	$n=4, l=2, m=-1$	-0.03071 hartree	2 電子
Pd 5s	$n=5, l=0, m=0$	0.03008 hartree	0 電子
Pd 5p _z	$n=5, l=1, m=0$	0.20287 hartree	0 電子
Pd 5p _x	$n=5, l=1, m=1$	0.20295 hartree	0 電子
Pd 5p _y	$n=5, l=1, m=-1$	0.20299 hartree	0 電子

電子配置は $4d^{10} 5s^0$ となり, 4d 軌道の方が 5s 軌道よりも固有値は小さくなった (内殻側に位置していた).

原子構造計算プログラム DIRACFG でパラジウム原子の電子配置を $4d^8 5s^2$, $4d^9 5s^1$, $4d^{10} 5s^0$ の 3 通りに設定してそれぞれ計算 (非相対論, 非スピン分極) を行った.

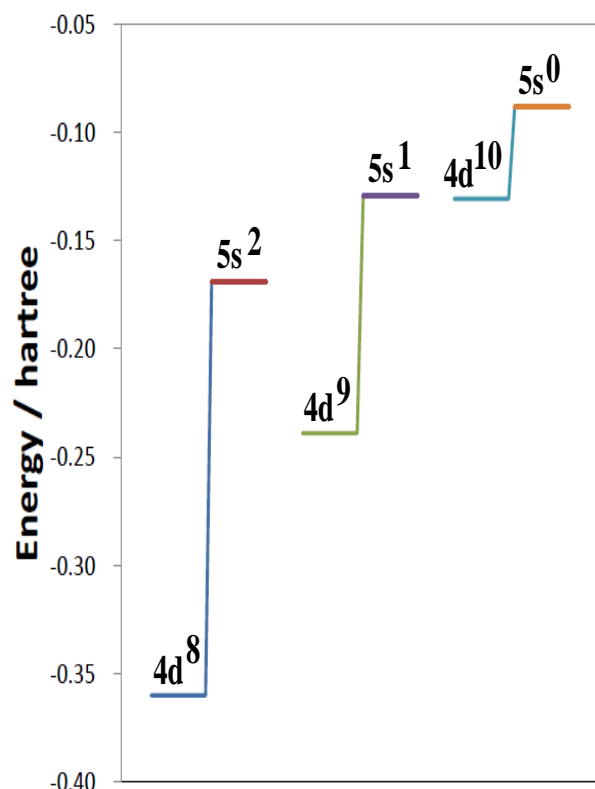
【Pd, $4d^8 5s^2$ 】

*** ORBITAL EIGENVALUE***				
N	L	J	ENERGY	OCCUP.
1.0	0.0	0.0	-861.032122	2.00000
2.0	0.0	0.0	-123.554221	2.00000
2.0	1.0	0.0	-114.874799	6.00000
3.0	0.0	0.0	-22.385743	2.00000
3.0	1.0	0.0	-18.906733	6.00000
3.0	2.0	0.0	-12.456556	10.00000
4.0	0.0	0.0	-3.149762	2.00000
4.0	1.0	0.0	-2.066257	6.00000
4.0	2.0	0.0	-0.360143	8.00000
5.0	0.0	0.0	-0.168841	2.00000
5.0	1.0	0.0	-0.032668	0.00000

【Pd, 4d⁹5s¹】

*** ORBITAL EIGENVALUE***

N	L	J	ENERGY	OCCUP.
1.0	0.0	0.0	-860.871800	2.00000
2.0	0.0	0.0	-123.385922	2.00000
2.0	1.0	0.0	-114.707117	6.00000
3.0	0.0	0.0	-22.220568	2.00000
3.0	1.0	0.0	-18.741496	6.00000
3.0	2.0	0.0	-12.290494	10.00000
4.0	0.0	0.0	-2.998251	2.00000
4.0	1.0	0.0	-1.919620	6.00000
4.0	2.0	0.0	-0.239011	9.00000
5.0	0.0	0.0	-0.129075	1.00000
5.0	1.0	0.0	-0.015676	0.00000

【Pd, 4d¹⁰5s⁰】

*** ORBITAL EIGENVALUE***

N	L	J	ENERGY	OCCUP.
1.0	0.0	0.0	-860.734708	2.00000
2.0	0.0	0.0	-123.243113	2.00000
2.0	1.0	0.0	-114.564798	6.00000
3.0	0.0	0.0	-22.078881	2.00000
3.0	1.0	0.0	-18.599796	6.00000
3.0	2.0	0.0	-12.148347	10.00000
4.0	0.0	0.0	-2.863812	2.00000
4.0	1.0	0.0	-1.788718	6.00000
4.0	2.0	0.0	-0.130655	10.00000
5.0	0.0	0.0	-0.088070	0.00000
5.0	1.0	0.0	-0.001297	0.00000

図 2. パラジウムの 3 種類の電子配置

図 2 に、4d⁸5s²、4d⁹5s¹、4d¹⁰5s⁰ の計算結果（縦軸は原子軌道のエネルギー固有値）を示す。

4d⁸5s² の電子配置で計算したパラジウム孤立原子（単原子）の電子状態において、8 個の電子が入った 4d 原子軌道 ($n=4, l=2$) のエネルギー固有値 (-0.360143 hartree) は、2 個の電子が入った 5s 原子軌道 ($n=5, l=0$) のエネルギー固有値 (-0.168841 hartree) より明らかに値が小さく、内殻側に入り込んでいる。空席が 2 つある 4d 原子軌道の方が、2 電子が入っている 5s 原子軌道より内殻側にあり、この電子配置は不適当な可能性がある (5s 電子の少なくとも 1 個が 4d に入っていく可能性の是非を検討するべき) ことが分かる。

4d⁹5s¹ では、9 個の電子が入った 4d の固有値 (-0.239011 hartree) は、1 個の電子が入った 5s の固有値 (-0.129075 hartree) より値が小さく、内殻側に入り込んでいる。空席が 1 つある 4d の方が、1 電子が入っている 5s より内殻側にあり、この電子配置は不適当な可能性がある (5s 電子 1 個が 4d に入っていく可能性の是非を検討するべき) ことが分かる。

4d¹⁰5s⁰ では、10 個の電子が入って空席のない 4d の固有値 (-0.130655 hartree) は、電子が入っていない空の 5s の固有値 (-0.088070 hartree) より値が小さく、内殻側に入り込んでいる。4d と 5s 合わせて 10 個ある電子が内殻側の 4d にすべて入っており、この電子配置は妥当である。

以上の検討により、nonrel の電子配置 4d⁹5s¹ より、文献[30]の電子配置 4d¹⁰5s⁰ の方が妥当である。パラジウムに関しては nonrel の電子配置を修正する必要がある。

【セリウム, $_{58}\text{Ce}$ 】

現状の nonrel を初期値とした eduDV でセリウム原子の電子状態を計算してみると,

Ce 1s	$n=1, l=0, m=0$	-1406.34215 hartree	2 電子
Ce 2s	$n=2, l=0, m=0$	-218.31035 hartree	2 電子
Ce 2p _y	$n=2, l=1, m=-1$	-206.57671 hartree	2 電子
Ce 2p _x	$n=2, l=1, m=1$	-206.57663 hartree	2 電子
Ce 2p _z	$n=2, l=1, m=0$	-206.57649 hartree	2 電子
Ce 3s	$n=3, l=0, m=0$	-46.47899 hartree	2 電子
Ce 3p _z	$n=3, l=1, m=0$	-41.38637 hartree	2 電子
Ce 3p _x	$n=3, l=1, m=1$	-41.38625 hartree	2 電子
Ce 3p _y	$n=3, l=1, m=-1$	-41.38619 hartree	2 電子
Ce 3d _{z²}	$n=3, l=2, m=0$	-31.86555 hartree	2 電子
Ce 3d _{yz}	$n=3, l=2, m=-1$	-31.86533 hartree	2 電子
Ce 3d _{xz}	$n=3, l=2, m=1$	-31.86531 hartree	2 電子
Ce 3d _{x²-y²}	$n=3, l=2, m=2$	-31.86527 hartree	2 電子
Ce 3d _{xy}	$n=3, l=2, m=-2$	-31.86527 hartree	2 電子
Ce 4s	$n=4, l=0, m=0$	-8.85334 hartree	2 電子
Ce 4p _z	$n=4, l=1, m=0$	-6.95567 hartree	2 電子
Ce 4p _x	$n=4, l=1, m=1$	-6.95564 hartree	2 電子
Ce 4p _y	$n=4, l=1, m=-1$	-6.95563 hartree	2 電子
Ce 4d _{xy}	$n=4, l=2, m=-2$	-3.62259 hartree	2 電子
Ce 4d _{x²-y²}	$n=4, l=2, m=2$	-3.62259 hartree	2 電子
Ce 4d _{xz}	$n=4, l=2, m=1$	-3.62256 hartree	2 電子
Ce 4d _{yz}	$n=4, l=2, m=-1$	-3.62254 hartree	2 電子
Ce 4d _{z²}	$n=4, l=2, m=0$	-3.62234 hartree	2 電子
Ce 5s	$n=5, l=0, m=0$	-0.94438 hartree	2 電子
Ce 5p _z	$n=5, l=1, m=0$	-0.46040 hartree	2 電子
Ce 5p _x	$n=5, l=1, m=1$	-0.46027 hartree	2 電子
Ce 5p _y	$n=5, l=1, m=-1$	-0.46025 hartree	2 電子
Ce 5d _{z²}	$n=5, l=2, m=0$	0.18298 hartree	2 電子
Ce 6s	$n=6, l=0, m=0$	0.18377 hartree	2 電子
Ce 5d _{xy}	$n=5, l=2, m=-2$	0.18378 hartree	0 電子
Ce 5d _{x²-y²}	$n=5, l=2, m=2$	0.18379 hartree	0 電子
Ce 5d _{xz}	$n=5, l=2, m=1$	0.18409 hartree	0 電子
Ce 5d _{yz}	$n=5, l=2, m=-1$	0.18413 hartree	0 電子
Ce 4f _{xz²}	$n=4, l=3, m=1$	0.18424 hartree	0 電子
Ce 4f _{yz²}	$n=4, l=3, m=-1$	0.18425 hartree	0 電子
Ce 4f _{y(3x²-y²)}	$n=4, l=3, m=-3$	0.18429 hartree	0 電子
Ce 4f _{z³}	$n=4, l=3, m=0$	0.18429 hartree	0 電子
Ce 4f _{x(x²-3y²)}	$n=4, l=3, m=3$	0.18430 hartree	0 電子
Ce 4f _{xyz}	$n=4, l=3, m=-2$	0.18436 hartree	0 電子
Ce 4f _{z(x²-y²)}	$n=4, l=3, m=2$	0.18436 hartree	0 電子
Ce 6p _y	$n=6, l=1, m=-1$	0.30630 hartree	0 電子
Ce 6p _x	$n=6, l=1, m=1$	0.30632 hartree	0 電子
Ce 6p _z	$n=6, l=1, m=0$	0.30677 hartree	0 電子

電子配置は $4f^0 5d^2 6s^2$ となったが, 4f 軌道, 5d 軌道, 6s 軌道のエネルギー固有値に有意の差はほとんど見られない.

原子構造計算プログラム DIRACFG でセリウム原子の電子配置を $4f^0 5d^2 6s^2$, $4f^1 5d^1 6s^2$, $4f^2 5d^0 6s^2$ の 3 通りに設定してそれぞれ計算 (非相対論, 非スピン分極) を行った.

【Ce, 4f⁰5d²6s²】

*** ORBITAL EIGENVALUE***				
N	L	J	ENERGY	OCCUP.
1.0	0.0	0.0	-1407.222934	2.00000
2.0	0.0	0.0	-219.227205	2.00000
2.0	1.0	0.0	-207.489758	6.00000
3.0	0.0	0.0	-47.462301	2.00000
3.0	1.0	0.0	-42.367935	6.00000
3.0	2.0	0.0	-32.838335	10.00000
4.0	0.0	0.0	-9.745467	2.00000
4.0	1.0	0.0	-7.837940	6.00000
4.0	2.0	0.0	-4.479441	10.00000
4.0	3.0	0.0	-0.561722	0.00000
5.0	0.0	0.0	-1.455963	2.00000
5.0	1.0	0.0	-0.914468	6.00000
5.0	2.0	0.0	-0.151611	2.00000
6.0	0.0	0.0	-0.117053	2.00000
6.0	1.0	0.0	-0.036768	0.00000

【Ce, 4f¹5d¹6s²】

*** ORBITAL EIGENVALUE***				
N	L	J	ENERGY	OCCUP.
1.0	0.0	0.0	-1406.930733	2.00000
2.0	0.0	0.0	-218.903028	2.00000
2.0	1.0	0.0	-207.172523	6.00000
3.0	0.0	0.0	-47.088797	2.00000
3.0	1.0	0.0	-41.996394	6.00000
3.0	2.0	0.0	-32.472290	10.00000
4.0	0.0	0.0	-9.425853	2.00000
4.0	1.0	0.0	-7.524387	6.00000
4.0	2.0	0.0	-4.180676	10.00000
4.0	3.0	0.0	-0.315345	1.00000
5.0	0.0	0.0	-1.342580	2.00000
5.0	1.0	0.0	-0.822507	6.00000
5.0	2.0	0.0	-0.113123	1.00000
6.0	0.0	0.0	-0.110044	2.00000
6.0	1.0	0.0	-0.035305	0.00000

【Ce, 4f²5d⁰6s²】

*** ORBITAL EIGENVALUE***				
N	L	J	ENERGY	OCCUP.
1.0	0.0	0.0	-1406.674864	2.00000
2.0	0.0	0.0	-218.621302	2.00000
2.0	1.0	0.0	-206.896286	6.00000
3.0	0.0	0.0	-46.767560	2.00000
3.0	1.0	0.0	-41.676793	6.00000
3.0	2.0	0.0	-32.157211	10.00000
4.0	0.0	0.0	-9.140383	2.00000
4.0	1.0	0.0	-7.243626	6.00000
4.0	2.0	0.0	-3.911854	10.00000
4.0	3.0	0.0	-0.101276	2.00000
5.0	0.0	0.0	-1.226687	2.00000
5.0	1.0	0.0	-0.727181	6.00000
5.0	2.0	0.0	-0.073846	0.00000
6.0	0.0	0.0	-0.099785	2.00000
6.0	1.0	0.0	-0.032321	0.00000

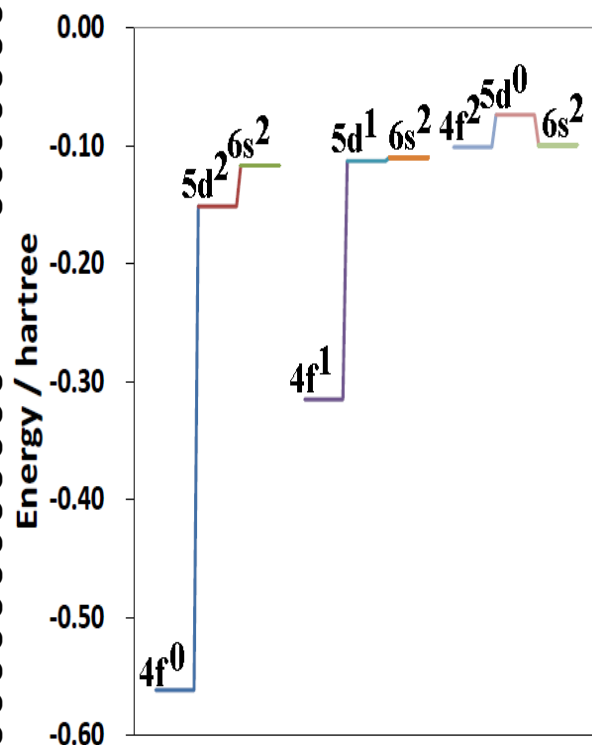


図3. セリウムの3種類の電子配置

図 3 に、 $4f^05d^26s^2$ 、 $4f^15d^16s^2$ 、 $4f^25d^06s^2$ の計算結果（縦軸は原子軌道のエネルギー固有値）を示す。

$4f^05d^26s^2$ の電子配置で計算したセリウム孤立原子（単原子）の電子状態において、電子の入っていない $4f$ 原子軌道($n=4, l=3$)のエネルギー固有値 (-0.561722 hartree) は、2 個の電子が入った $5d$ 原子軌道($n=5, l=2$)のエネルギー固有値 (-0.151611 hartree) より明らかに値が小さく、内殻側に入り込んでいる。空の $4f$ 原子軌道の方が、2 電子が入っている $5d$ 原子軌道より内殻側におり、この電子配置は不適当な可能性がある（ $5d$ 電子の少なくとも 1 個が $4f$ に入っていく可能性の是非を検討すべき）ことが分かる。2 個の電子が入っている $6s$ 原子軌道($n=6, l=0$)のエネルギー固有値 (-0.117053 hartree) は $5d$ 原子軌道より外殻側におり、この電子配置も不適当な可能性がある（ $6s$ 電子の少なくとも 1 個が $5d$ に入っていく可能性の是非を検討すべき）ことが分かる。

$4f^15d^16s^2$ では、1 個の電子が入った $4f$ の固有値 (-0.315345 hartree) は、1 個の電子が入った $5d$ の固有値 (-0.113123 hartree) より値が小さく、内殻側に入り込んでいる。空席がまだ 13 個もある $4f$ の方が、1 電子が入っている $5d$ より内殻側におり、この電子配置は不適当な可能性がある（ $5d$ 電子 1 個が $4f$ に入っていく可能性の是非を検討すべき）ことが分かる。 $6s$ の固有値 (-0.110044 hartree) は $5d$ の固有値と有意の差はないと思われる。もし有意と見なした場合は、僅かに $6s$ の方が $5d$ より外殻側におり、この電子配置は不適当な可能性が生じる（ $6s$ 電子の少なくとも 1 個が $5d$ に入っていく可能性の是非を検討すべき）という解釈になる。

$4f^25d^06s^2$ では、電子が入っていない $5d$ (-0.073846 hartree) に比べ、電子が 2 個入っている $4f$ (-0.101276 hartree) と電子が 2 個入っている $6s$ (-0.099785 hartree) は共に内殻側におり、この電子配置は妥当である（ $6s$ には 2 電子が入るものと仮定して）。

以上の検討により、nonrel で採用されている電子配置 $4f^25d^06s^2$ は妥当である。

【ネプツニウム, $_{93}\text{Np}$ 】

現状の nonrel を初期値とした eduDV でネプツニウム原子の電子状態を計算してみると、

Np 1s	$n=1, l=0, m=0$	-3773.22509 hartree	2 電子
Np 2s	$n=2, l=0, m=0$	-655.37469 hartree	2 電子
Np 2py	$n=2, l=1, m=-1$	-634.47342 hartree	2 電子
Np 2px	$n=2, l=1, m=1$	-634.47115 hartree	2 電子
Np 2pz	$n=2, l=1, m=0$	-634.45771 hartree	2 電子
Np 3s	$n=3, l=0, m=0$	-165.14444 hartree	2 電子
Np 3pz	$n=3, l=1, m=0$	-154.85301 hartree	2 電子
Np 3px	$n=3, l=1, m=1$	-154.84366 hartree	2 電子
Np 3py	$n=3, l=1, m=-1$	-154.84193 hartree	2 電子
Np 3d _{xz}	$n=3, l=2, m=1$	-135.56794 hartree	2 電子
Np 3d _z ²	$n=3, l=2, m=0$	-135.56793 hartree	2 電子
Np 3d _{yz}	$n=3, l=2, m=-1$	-135.56783 hartree	2 電子
Np 3d _x ² -y ²	$n=3, l=2, m=2$	-135.56776 hartree	2 電子
Np 3d _{xy}	$n=3, l=2, m=-2$	-135.56774 hartree	2 電子
Np 4s	$n=4, l=0, m=0$	-41.26385 hartree	2 電子
Np 4pz	$n=4, l=1, m=0$	-36.49541 hartree	2 電子
Np 4px	$n=4, l=1, m=1$	-36.49226 hartree	2 電子
Np 4py	$n=4, l=1, m=-1$	-36.49185 hartree	2 電子
Np 4d _z ²	$n=4, l=2, m=0$	-27.58386 hartree	2 電子
Np 4d _{xy}	$n=4, l=2, m=-2$	-27.58375 hartree	2 電子
Np 4d _{yz}	$n=4, l=2, m=-1$	-27.58375 hartree	2 電子
Np 4d _x ² -y ²	$n=4, l=2, m=2$	-27.58373 hartree	2 電子
Np 4d _{xz}	$n=4, l=2, m=1$	-27.58367 hartree	2 電子

Np 4f _{xyz}	$n=4, l=3, m=-2$	-15.21191 hartree	2 電子
Np 4f _{z(x²-y²)}	$n=4, l=3, m=2$	-15.21190 hartree	2 電子
Np 4f _{xz} ²	$n=4, l=3, m=1$	-15.21189 hartree	2 電子
Np 4f _{yz} ²	$n=4, l=3, m=-1$	-15.21188 hartree	2 電子
Np 4f _z ³	$n=4, l=3, m=0$	-15.21186 hartree	2 電子
Np 4f _{y(3x²-y²)}	$n=4, l=3, m=-3$	-15.21186 hartree	2 電子
Np 4f _{x(x²-3y²)}	$n=4, l=3, m=3$	-15.21186 hartree	2 電子
Np 5s	$n=5, l=0, m=0$	-8.42487 hartree	2 電子
Np 5p _z	$n=5, l=1, m=0$	-6.57151 hartree	2 電子
Np 5p _x	$n=5, l=1, m=1$	-6.57072 hartree	2 電子
Np 5p _y	$n=5, l=1, m=-1$	-6.57062 hartree	2 電子
Np 5d _{x²-y²}	$n=5, l=2, m=2$	-3.33427 hartree	2 電子
Np 5d _{xy}	$n=5, l=2, m=-2$	-3.33427 hartree	2 電子
Np 5d _{yz}	$n=5, l=2, m=-1$	-3.33420 hartree	2 電子
Np 5d _{xz}	$n=5, l=2, m=1$	-3.33417 hartree	2 電子
Np 5d _z ²	$n=5, l=2, m=0$	-3.33402 hartree	2 電子
Np 6s	$n=6, l=0, m=0$	-0.84102 hartree	2 電子
Np 6p _z	$n=6, l=1, m=0$	-0.37952 hartree	2 電子
Np 6p _x	$n=6, l=1, m=1$	-0.37929 hartree	2 電子
Np 6p _y	$n=6, l=1, m=-1$	-0.37926 hartree	2 電子
Np 5f _{xz} ²	$n=5, l=3, m=1$	0.20926 hartree	2 電子
Np 5f _{yz} ²	$n=5, l=3, m=-1$	0.20926 hartree	2 電子
Np 7s	$n=7, l=0, m=0$	0.20928 hartree	2 電子
Np 5f _{y(3x²-y²)}	$n=5, l=3, m=-3$	0.20929 hartree	1 電子
Np 5f _z ³	$n=5, l=3, m=0$	0.20930 hartree	0 電子
Np 5f _{x(x²-3y²)}	$n=5, l=3, m=3$	0.20931 hartree	0 電子
Np 5f _{z(x²-y²)}	$n=5, l=3, m=2$	0.20943 hartree	0 電子
Np 5f _{xyz}	$n=5, l=3, m=-2$	0.20944 hartree	0 電子
Np 6d _z ²	$n=6, l=2, m=0$	0.21864 hartree	0 電子
Np 6d _{xy}	$n=6, l=2, m=-2$	0.21966 hartree	0 電子
Np 6d _{x²-y²}	$n=6, l=2, m=2$	0.21967 hartree	0 電子
Np 6d _{xz}	$n=6, l=2, m=1$	0.22006 hartree	0 電子
Np 6d _{yz}	$n=6, l=2, m=-1$	0.22011 hartree	0 電子
Np 7p _y	$n=7, l=1, m=-1$	0.32482 hartree	0 電子
Np 7p _x	$n=7, l=1, m=1$	0.32490 hartree	0 電子
Np 7p _z	$n=7, l=1, m=0$	0.32554 hartree	0 電子

電子配置は 5f⁶6d⁰7s² となったが、5f 軌道、6d 軌道、7s 軌道のエネルギー固有値に有意の差はほとんど見られない。

原子構造計算プログラム DIRACFG でネプツニウムの電子配置を 5f⁶6d²7s², 5f⁴6d¹7s², 5f⁵6d⁰7s² の 3 通りに設定してそれぞれ計算（非相対論，非スピン分極）を行った。

【Np, 5f⁶6d²7s²】

*** ORBITAL EIGENVALUE***				
N	L	J	ENERGY	OCCUP.
1.0	0.0	0.0	-3774.495199	2.00000
2.0	0.0	0.0	-656.490844	2.00000
2.0	1.0	0.0	-635.647423	6.00000
3.0	0.0	0.0	-166.196236	2.00000
3.0	1.0	0.0	-155.921259	6.00000
3.0	2.0	0.0	-136.631352	10.00000
4.0	0.0	0.0	-42.265584	2.00000
4.0	1.0	0.0	-37.501043	6.00000
4.0	2.0	0.0	-28.587665	10.00000

4.0	3.0	0.0	-16.216891	14.00000
5.0	0.0	0.0	-9.374551	2.00000
5.0	1.0	0.0	-7.512700	6.00000
5.0	2.0	0.0	-4.245721	10.00000
5.0	3.0	0.0	-0.539597	3.00000
6.0	0.0	0.0	-1.429075	2.00000
6.0	1.0	0.0	-0.893020	6.00000
6.0	2.0	0.0	-0.149467	2.00000
7.0	0.0	0.0	-0.115333	2.00000
7.0	1.0	0.0	-0.036555	0.00000

【Np, 5f⁴6d¹7s²】

*** ORBITAL EIGENVALUE***

N	L	J	ENERGY	OCCUP.
1.0	0.0	0.0	-3774.292280	2.00000
2.0	0.0	0.0	-656.275183	2.00000
2.0	1.0	0.0	-635.434580	6.00000
3.0	0.0	0.0	-165.967685	2.00000
3.0	1.0	0.0	-155.693133	6.00000
3.0	2.0	0.0	-136.404349	10.00000
4.0	0.0	0.0	-42.043517	2.00000
4.0	1.0	0.0	-37.279022	6.00000
4.0	2.0	0.0	-28.365503	10.00000
4.0	3.0	0.0	-15.992751	14.00000
5.0	0.0	0.0	-9.167463	2.00000
5.0	1.0	0.0	-7.308888	6.00000
5.0	2.0	0.0	-4.051783	10.00000
5.0	3.0	0.0	-0.390159	4.00000
6.0	0.0	0.0	-1.334253	2.00000
6.0	1.0	0.0	-0.815242	6.00000
6.0	2.0	0.0	-0.115735	1.00000
7.0	0.0	0.0	-0.108317	2.00000
7.0	1.0	0.0	-0.034975	0.00000

【Np, 5f⁵6d⁰7s²】

*** ORBITAL EIGENVALUE***

N	L	J	ENERGY	OCCUP.
1.0	0.0	0.0	-3774.099067	2.00000
2.0	0.0	0.0	-656.070876	2.00000
2.0	1.0	0.0	-635.232660	6.00000
3.0	0.0	0.0	-165.752488	2.00000
3.0	1.0	0.0	-155.478318	6.00000
3.0	2.0	0.0	-136.190497	10.00000
4.0	0.0	0.0	-41.833012	2.00000
4.0	1.0	0.0	-37.068555	6.00000
4.0	2.0	0.0	-28.154922	10.00000
4.0	3.0	0.0	-15.780591	14.00000
5.0	0.0	0.0	-8.967629	2.00000
5.0	1.0	0.0	-7.111712	6.00000
5.0	2.0	0.0	-3.862861	10.00000
5.0	3.0	0.0	-0.243889	5.00000
6.0	0.0	0.0	-1.233434	2.00000
6.0	1.0	0.0	-0.731429	6.00000
6.0	2.0	0.0	-0.079627	0.00000
7.0	0.0	0.0	-0.098393	2.00000
7.0	1.0	0.0	-0.032082	0.00000

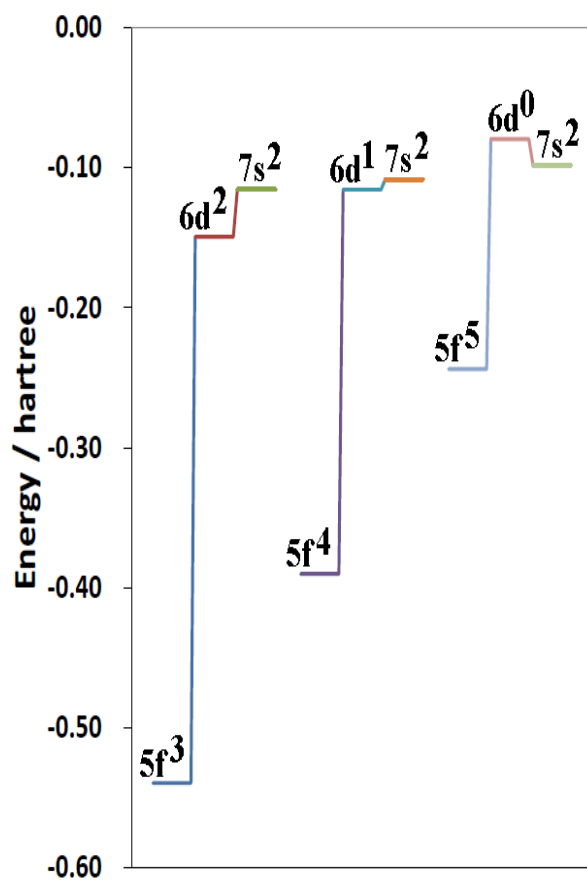


図4. ネプツニウムの3種類の電子配置

図 4 に、 $5f^3 6d^2 7s^2$ 、 $5f^4 6d^1 7s^2$ 、 $5f^5 6d^0 7s^2$ の計算結果（縦軸は原子軌道のエネルギー固有値）を示す。

$5f^3 6d^2 7s^2$ の電子配置で計算したネプツニウム孤立原子（単原子）の電子状態において、3 個の電子が入った $5f$ 原子軌道($n=5, l=3$)のエネルギー固有値 (-0.539597 hartree) は、2 個の電子が入った $6d$ 原子軌道($n=6, l=2$)のエネルギー固有値 (-0.149467 hartree) より明らかに値が小さく、内殻側に入り込んでいる。空席のある $5f$ 原子軌道の方が、2 電子が入っている $6d$ 原子軌道より内殻側におり、この電子配置は不適当な可能性がある ($6d$ 電子の少なくとも 1 個が $5f$ に入っていく可能性の是非を検討するべき) ことが分かる。2 個の電子が入っている $7s$ 原子軌道($n=7, l=0$)のエネルギー固有値 (-0.115333 hartree) は $6d$ 原子軌道より外殻側におり、この電子配置も不適当な可能性がある ($7s$ 電子の少なくとも 1 個が $6d$ に入っていく可能性の是非を検討するべき) ことが分かる。

$5f^4 6d^1 7s^2$ では、4 個の電子が入った $5f$ の固有値 (-0.390159 hartree) は、1 個の電子が入った $6d$ の固有値 (-0.115735 hartree) より値が小さく、内殻側に入り込んでいる。空席がある $5f$ の方が、1 電子が入っている $6d$ より内殻側におり、この電子配置は不適当な可能性がある ($6d$ 電子 1 個が $5f$ に入っていく可能性の是非を検討するべき) ことが分かる。 $7s$ の固有値 (-0.108317 hartree) は $6d$ の固有値とほとんど有意の差はないと思われる。もし有意と見なした場合は、僅かに $7s$ の方が $6d$ より外殻側におり、この電子配置は不適当な可能性が生じる ($7s$ 電子の少なくとも 1 個が $6d$ に入っていく可能性の是非を検討するべき) という解釈になる。

$5f^5 6d^0 7s^2$ では、電子が入っていない $6d$ (-0.079627 hartree) に比べ、電子が 5 個入っている $5f$ (-0.243889 hartree) と電子が 2 個入っている $7s$ (-0.098393 hartree) は、共に内殻側におり、この電子配置は妥当である ($7s$ には 2 電子が入るものと仮定して)。

以上の検討により、nonrel で採用されている電子配置 $5f^5 6d^0 7s^2$ は妥当である。

nonrel (表 1) で文献[30]と異なる電子配置を取っている元素は ${}^{24}\text{Ni}$, ${}^{46}\text{Pd}$, ${}^{58}\text{Ce}$, ${}^{93}\text{Np}$ の 4 元素であった。DIRACFG による検討の結果, ${}^{24}\text{Ni}$, ${}^{58}\text{Ce}$, ${}^{93}\text{Np}$ は現状の nonrel の電子配置が妥当であり修正は不要, ${}^{46}\text{Pd}$ のみ nonrel の電子配置($4d^9 5s^1$)を文献[30]の電子配置($4d^{10} 5s^0$)に修正する必要があると判断した。

原子番号 95 番(${}^{95}\text{Am}$)以降の元素については nonrel にデータがないため、新規に追加した。 ${}^{95}\text{Am} \sim {}^{104}\text{Rf}$ は文献[30]の電子配置を採用した。 ${}^{105}\text{Db} \sim {}^{118}\text{Uuo}$ は文献[31]の電子配置を採用した。原子番号 119 番のウンウンエンニウム(Ununennium, ${}^{119}\text{Uue}$, E119)から 172 番のウンセプトビウム(Unseptbium, ${}^{172}\text{Usb}$, E172)までは文献[32]の電子配置を採用した。

5. 最大 mesh 点距離 (原子単位, 変数名 rn) の検討

現在の nonrel (表 1) では、rn は ${}^1\text{H} \sim {}^{18}\text{Ar}$ が $20a_0$, ${}^{19}\text{K} \sim {}^{36}\text{Kr}$ が $30a_0$ と設定されている。 ${}^{37}\text{Rb} \sim {}^{94}\text{Pu}$ ではほとんどの元素が $40a_0$ であるものの、 ${}^{42}\text{Mo}$, ${}^{46}\text{Pd}$, ${}^{49}\text{In}$, ${}^{53}\text{I}$, ${}^{57}\text{La}$, ${}^{60}\text{Nd}$, ${}^{61}\text{Pm}$, ${}^{64}\text{Gd}$, ${}^{65}\text{Tb}$, ${}^{68}\text{Er}$, ${}^{69}\text{Tm}$, ${}^{72}\text{Hf}$, ${}^{75}\text{Re}$, ${}^{78}\text{Pt}$, ${}^{81}\text{Tl}$, ${}^{83}\text{Bi}$, ${}^{86}\text{Rn}$, ${}^{89}\text{Ac}$ の 18 元素は $30a_0$ と設定されている。

$[\text{Mo}^{\text{IV}}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-S})_3(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ (C_{3v} 対称, 34 原子, 9 原子種, 33 原子軌道, 総電子数 276)の電子状態[14]を、 ${}^{42}\text{Mo}$ の rn を $10a_0$ から $100a_0$ まで $10a_0$ 刻みに変化させた場合について、それぞれ DV- $X\alpha$ 法で計算した (${}^{16}\text{S}$ の rn は $20a_0$, ${}^8\text{O}$ の rn は $20a_0$, ${}^1\text{H}$ の rn は $20a_0$ で固定)。DV- $X\alpha$ 法の入力ファイル F05 の作成にあたっては、通常配付版の MAKEF05 を使った場合 (変数 MSCF = SCCS) と、変数 MSCF を SCFS

とする MAKEF05SCFS[2]を使った場合、それぞれ計算を行った。サンプル点数は 1 原子あたり 500 点 [13]をとり、17000 点とした。計算結果の HOMO 45e と LUMO 46e のエネルギー固有値(eV), HOMO と LUMO のエネルギー差(eV, nm)を以下に示す (表 4)。

なお, $[\text{Mo}^{\text{IV}}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-S})_3(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ の *p*-トルエンスルホン酸(*p*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$)水溶液 (2 mol/L) 中における可視部吸収極大波長 λ_{max} (実験値) は 600 nm である[14]。

表 4. $[\text{Mo}^{\text{IV}}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-S})_3(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ の HOMO, LUMO エネルギー準位および HOMO-LUMO 間隔

rn(Mo) /a.u.	MSCF	M. O. eigenvalue /eV HOMO 45e (電子数 4)	M. O. eigenvalue /eV LUMO 46e (電子数 0)	HOMO-LUMO Gap /eV	HOMO-LUMO Gap /nm
10	SCCS	-17.03796	-14.73682	2.301	538.8
20	SCCS	-17.03624	-14.73488	2.301	538.7
30	SCCS	-17.03492	-14.73353	2.301	538.7
40	SCCS	-17.02391	-14.72196	2.302	538.6
50	SCCS	-17.01081	-14.70812	2.303	538.4
60	SCCS	-16.98435	-14.68119	2.303	538.3
70	SCCS	-16.94044	-14.63628	2.304	538.1
80	SCCS	-16.87846	-14.57236	2.306	537.6
90	SCCS	-16.79461	-14.48636	2.308	537.1
100	SCCS	-16.68542	-14.37427	2.311	536.5
10	SCFS	-12.68335	-10.46944	2.214	560.0
20	SCFS	-12.70092	-10.47425	2.227	556.8
30	SCFS	-12.64819	-10.42212	2.226	557.0
40	SCFS	-12.69025	-10.45112	2.239	553.7
50	SCFS	-12.61862	-10.36740	2.251	550.7
60	SCFS	-12.60413	-10.36399	2.240	553.5
70	SCFS	-12.62130	-10.38464	2.237	554.3
80	SCFS	-12.55958	-10.30080	2.259	548.9
90	SCFS	-12.49993	-10.25425	2.246	552.1
100	SCFS	-12.40684	-10.19497	2.212	560.5

通常配付版の MAKEF05 を使った場合 (変数 MSCF=SCCS) と、変数 MSCF を SCFS とする MAKEF05SCFS[2]を使った場合では、HOMO や LUMO のエネルギー固有値に約 4 eV のシフトが見られる (MSCF=SCFS の方が約 4 eV 大きい)。最大 mesh 点距離 (原子単位, 変数名 rn) については値を大きくすると HOMO や LUMO のエネルギー固有値が僅かに大きくなっていく傾向が見られるが、エネルギー固有値(eV)で小数点以下 1 桁目の違いであり、HOMO と LUMO のエネルギー固有値の差で見ると有意の差はない。モリブデン原子の rn を 30a₀にした場合と 40a₀にした場合を比べて、計算結果に有意の差があるとは言えず、³⁷Rb, ³⁸Sr, ³⁹Y, ⁴⁰Zr, ⁴¹Nb, ⁴³Tc, ⁴⁴Ru, ⁴⁵Rh の rn を 40a₀として、⁴²Mo の rn を 30a₀とする合理的な理由はないものと判断した。

以上の推察により、nonrel における rn は、以下のように設定することにした。

${}^1\text{H}\sim{}^{18}\text{Ar}$: $20a_0$ (37.7945 Å)
 ${}^{19}\text{K}\sim{}^{36}\text{Kr}$: $30a_0$ (56.6918 Å)
 ${}^{37}\text{Rb}\sim{}^{118}\text{Uuo}$: $40a_0$ (75.5890 Å)
 ${}^{119}\text{Uue}\sim{}^{172}\text{Uub}$: $50a_0$ (94.4863 Å)

※Bohr radius $a_0 = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/m_e e^2$, $a_0 = 0.52917721092(17) \times 10^{-10}$ m

6. 原子軌道のエネルギー固有値の初期値の検討

DV- $X\alpha$ 法のメインの入力ファイルは F05 である. ただしその形式がやや複雑なため, F01 を用意してプログラム MAKEF05 を実行すれば, 自動的に F05 を作成できるようになっている. 例として, eduDV で作成した水素分子 $\text{H}_2(\text{D}_{\infty\text{h}})$ の F01, およびその F01 から MAKEF05 で作成した F05 を以下に示す.

【水素分子 $\text{H}_2(\text{D}_{\infty\text{h}}$ 対称) の F01】

```

| Z || NEQ || X || Y || Z ||
  1 1 0.00000 0.00000 0.37070
  1 1 0.00000 0.00000 -0.37070
-----
| NEQ || CHG || U/D || RD || VD || 1
-----
  0 Unit (0:angstrom 1:atomic)
  0 Spin (0:non-spin 1:spin )
  0 M.P. (0:No 1:Yes )
20000 Sample Point ( <100000, =0 autoset )
  
```

【水素分子 $\text{H}_2(\text{D}_{\infty\text{h}}$ 対称) の F05】

```

      8
MOLECULAR CALCULATION OF *****
SCCSQGRN      10 30020000 099999 0 2.50000 -2.00000 1
      2 1 1 2 1 0 0 0 -3 0 0.1000000000D-05
      1 1.0 1 1.0
      2.00000 0 0 0.00000 0 0 0.00000 0 0 0.00000
      0
H HFS ATOM CALC.
      1 300 1
      1.00000 0.70000 20.00000 32.00000 0.00000
      1.0 0.0 -0.300000 1.00000
      0
      14
      1 1 1 1 1 1 1 1 1 1
      1 1 1 1
      1 1 2 0 2 0 2 0 2 0
      2 0 2 0
      0.0000000000D+00 0.0000000000D+00 0.7005200000D+00 1
      0.0000000000D+00 0.0000000000D+00 -0.7005200000D+00 1
      0.7000000000D+00
      0.0000000000D+00 0.0000000000D+00 0.0000000000D+00
      0.5000000000D+00 0.1000000000D+01 0.1500000000D+01
      0.1000000000D+01 0.1000000000D+01 0.1500000000D+01
      1
      1 100
      0.00000 1.50000 -2.00000 0.00000 0.00000
      1.0 0.0 -0.300000 1.00000
WELLSCCS
20000 0.3000000
      0 0 0 0
AAAASCCS
20000 0.3000000
      0 0 0 0
  
```

MAKEF05 が F05 を作成する時、原子軌道のエネルギー固有値の初期値は nonrel から読み取る。
nonrel の水素原子の箇所には以下のように書いてある。

【nonrel の水素原子の箇所】

```
H   HFS ATOM CALC.
      1   300   1
      1.00000  0.97804 20.00000 32.00000  0.00000
      1.0   0.0   0.0  -0.30      1.0
```

nonrel の水素原子の箇所の 4 行目は 2F5.1, 5X, F12.6, F12.5 といった書式で読み込まれており, F12.6 の部分が原子軌道のエネルギー固有値 (単位: hartree) である。例えば現在の nonrel には、水素原子の 1s 軌道のエネルギー固有値は -0.30 hartree と書いてある。

$1H \sim 172U_{sb}$ の 172 種類の原子について、DIRACFG で各原子軌道のエネルギー固有値を計算して nonrel に書き込んだ。例えば水素原子の 1s 軌道のエネルギー固有値は -0.293028 hartree と算出される。これを反映して、nonrel の水素原子の箇所は以下のように書き換えた。

【nonrel の水素原子の箇所 (改訂版)】

```
H   HFS ATOM CALC.
      1   300   1
      1.00000  0.97804 20.00000 32.00000  0.00000
      1.0   0.0      -0.293028  1.00000
```

5X の部分は非相対論版の DV- $X\alpha$ 法では読み込んでいない箇所なので、空白に置き換えた。

nonrel に書き込んだ $1H \sim 172U_{sb}$ の原子軌道のエネルギー固有値 (単位: hartree) について、横軸に原子番号、縦軸にエネルギー固有値を取ってグラフを作成した。図 5 (縦軸 0 ~ -10000 hartree) を見ると、原子番号 149 番のウンクアドエンニウム(Unquadennium, Uqe, E149)以降の元素では、1s 軌道の固有値が -9999 hartree となって一定になっている。これは、DIARCFG の計算結果では -10000 hartree より小さな値が出力されているものの (例えば、ウンクアドエンニウムの 1s は -10012.986951 hartree), nonrel のエネルギー固有値を書いておく箇所の書式が F12.6 であるため、-9999.000000 と記述している。

Fortran 77 では、read 文が F12.6 の書式であっても F12.5 で書かれている実数は読み込めるので、nonrel には、小数点位置を 1 カラム右にずらし、小数点以下 6 桁目を四捨五入して小数点以下は 5 桁とする、すなわち $149U_{qe}$ -1s では -10012.98695 と記述しておくことを検討したが、プログラム makef05 で nonrel の該当箇所を F12.6 で読み込んだ後、F05 ファイルに書き出す時の write 文が F12.6 の書式であるため、F05 に固有値を書き込む時にプログラム makef05 がエラーになることが分かった (マイナス記号に加えて整数部 5 桁の負の実数を F12.6 (マイナス記号に加えて整数部 4 桁) では書き出せない)。

なお、SCAT (DV- $X\alpha$ 分子軌道法の本体プログラム) はファイル F05 からこの部分を F12.6 で読み出しているが、ファイル F26 には F12.5 で書き出している。セルフコンシステントな繰り返し計算で SCAT は F26 を F05 に上書きコピーしてから計算を再開するため、初期値 (SCAT 実行前の F05) が F12.6 であっても、次に SCAT が実行されるときは F05 の該当箇所は F12.5 となっているため、ウンクアドエンニウム ($149U_{qe}$) 以降の原子番号の元素で 1s の固有値がマイナス記号に加えて整数部 5 桁となっても、1s の固有値は SCAT では正しく計算される。

nonrel に -9999.000000 と書いておけば、makef05 によって F05 には -9999.000000 と書きこまれる。SCAT は F05 を F05.in にコピーしてから F05 から -9999.000000 を読み込む。SCAT の計算結果が、例えば -10012.986951 であっても、F26 には -10012.98695 と書き出し、F26 を F05 に上書きコピーする。SCAT は F05 から -10012.98695 を読み込めるので、問題はない。

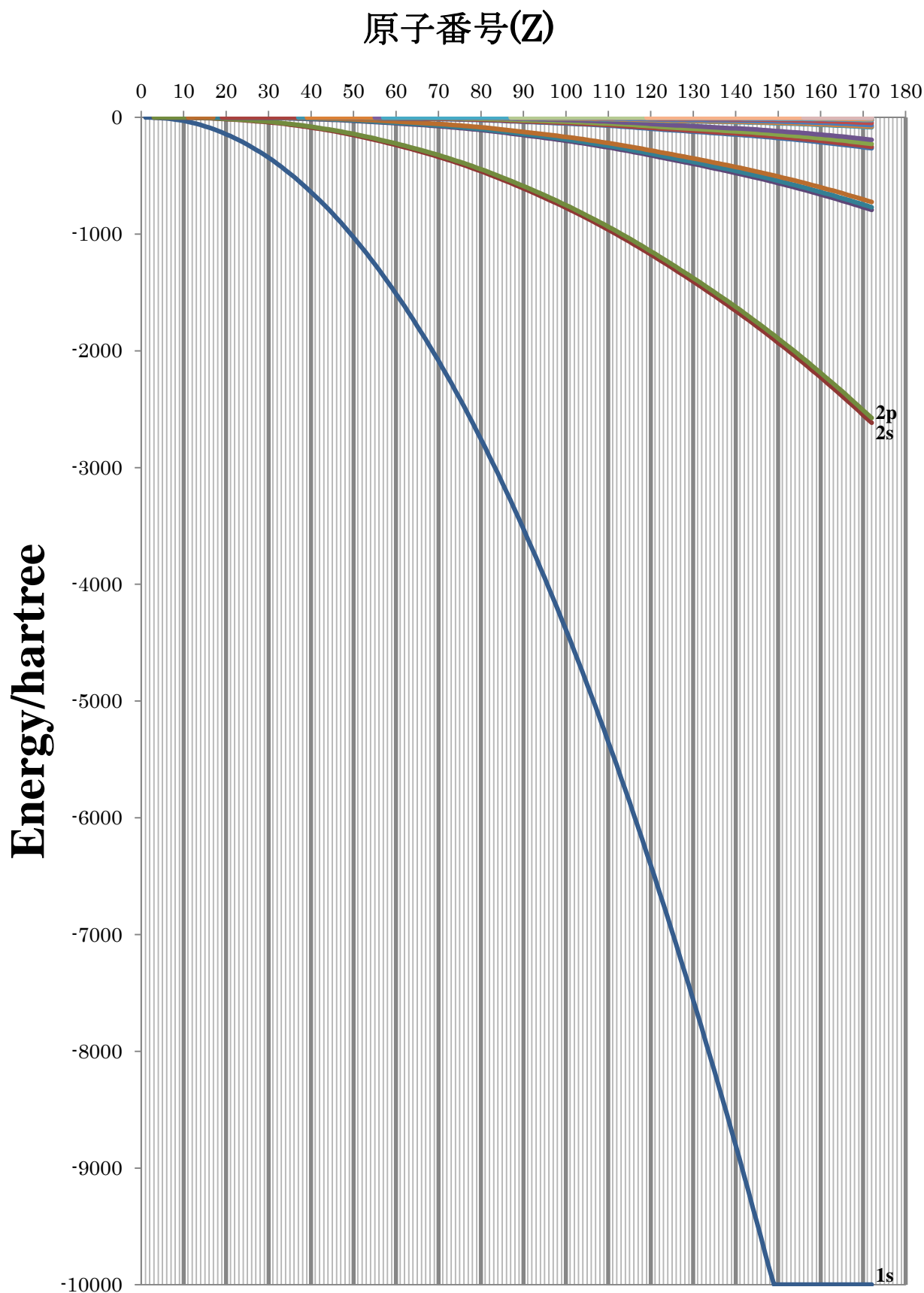


図 5. DIRACFG (非相対論, 非スピン分極) で計算した ${}^1\text{H} \sim {}_{172}\text{U}$ の原子軌道のエネルギー固有値

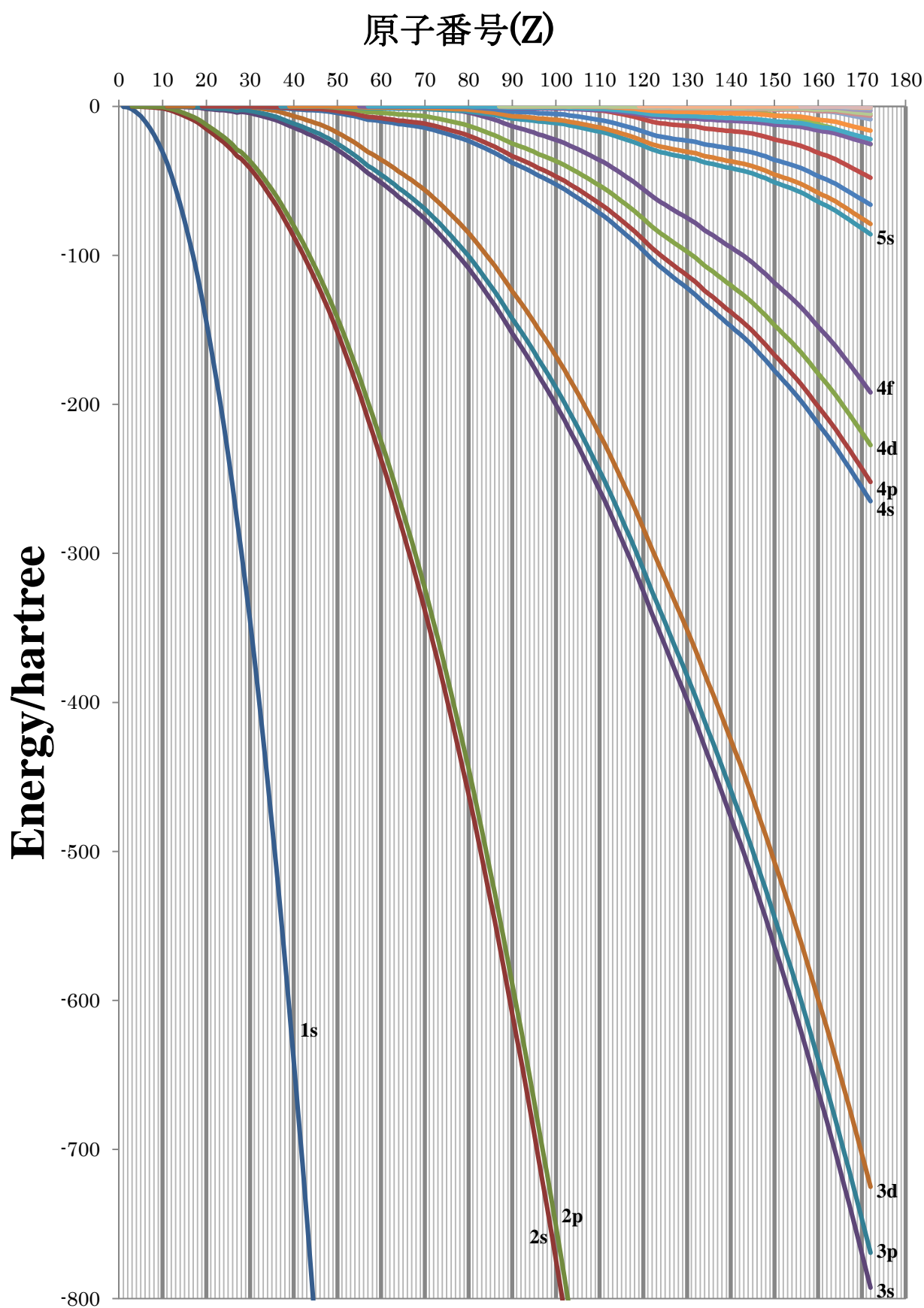


図 6. DIRACFG (非相対論, 非スピン分極) で計算した ${}^1\text{H} \sim {}^{172}\text{U}$ の原子軌道のエネルギー固有値

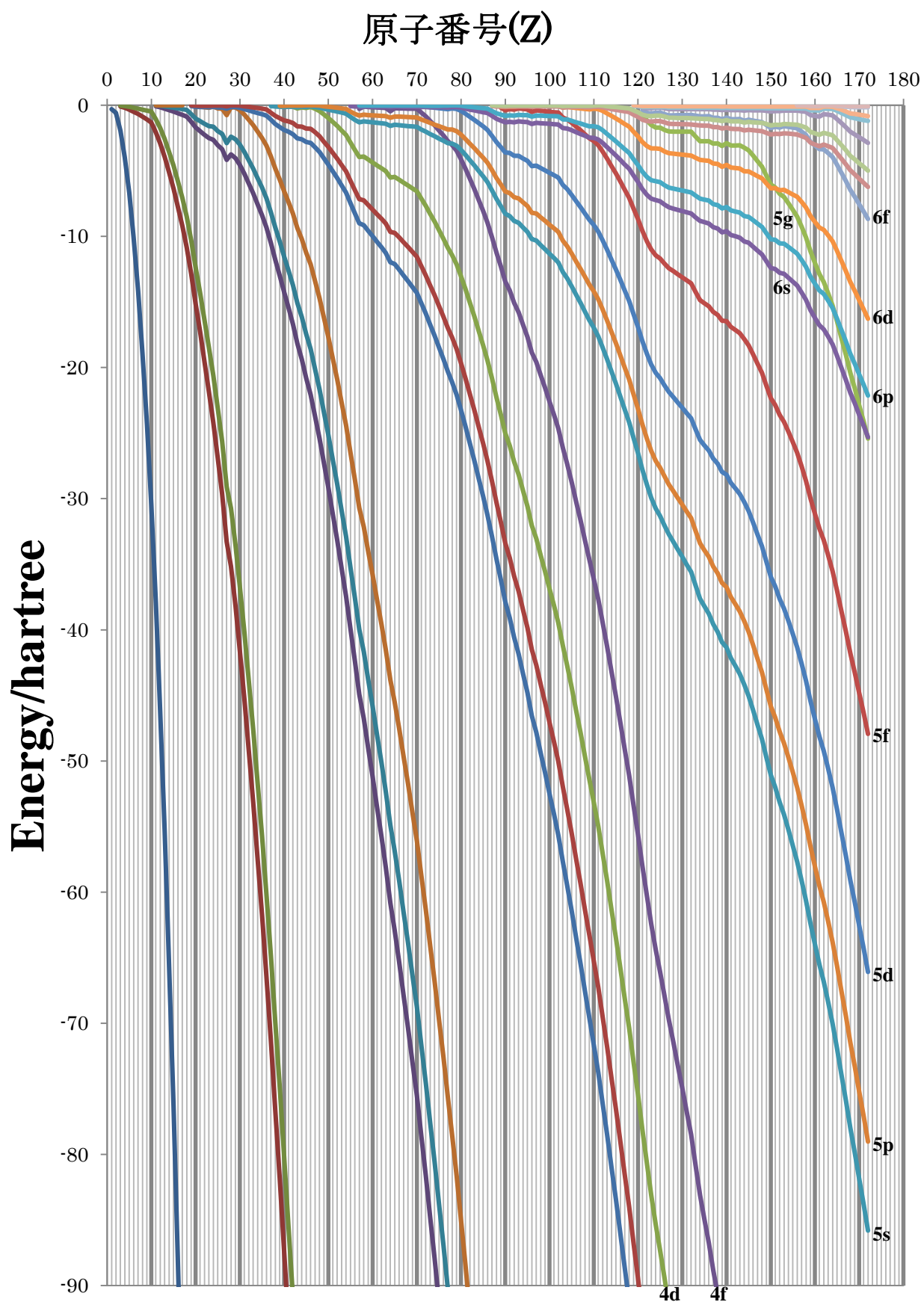


図 7. DIRACFG (非相対論, 非スピン分極) で計算した ${}^1\text{H} \sim {}^{172}\text{U}_{\text{sb}}$ の原子軌道のエネルギー固有値

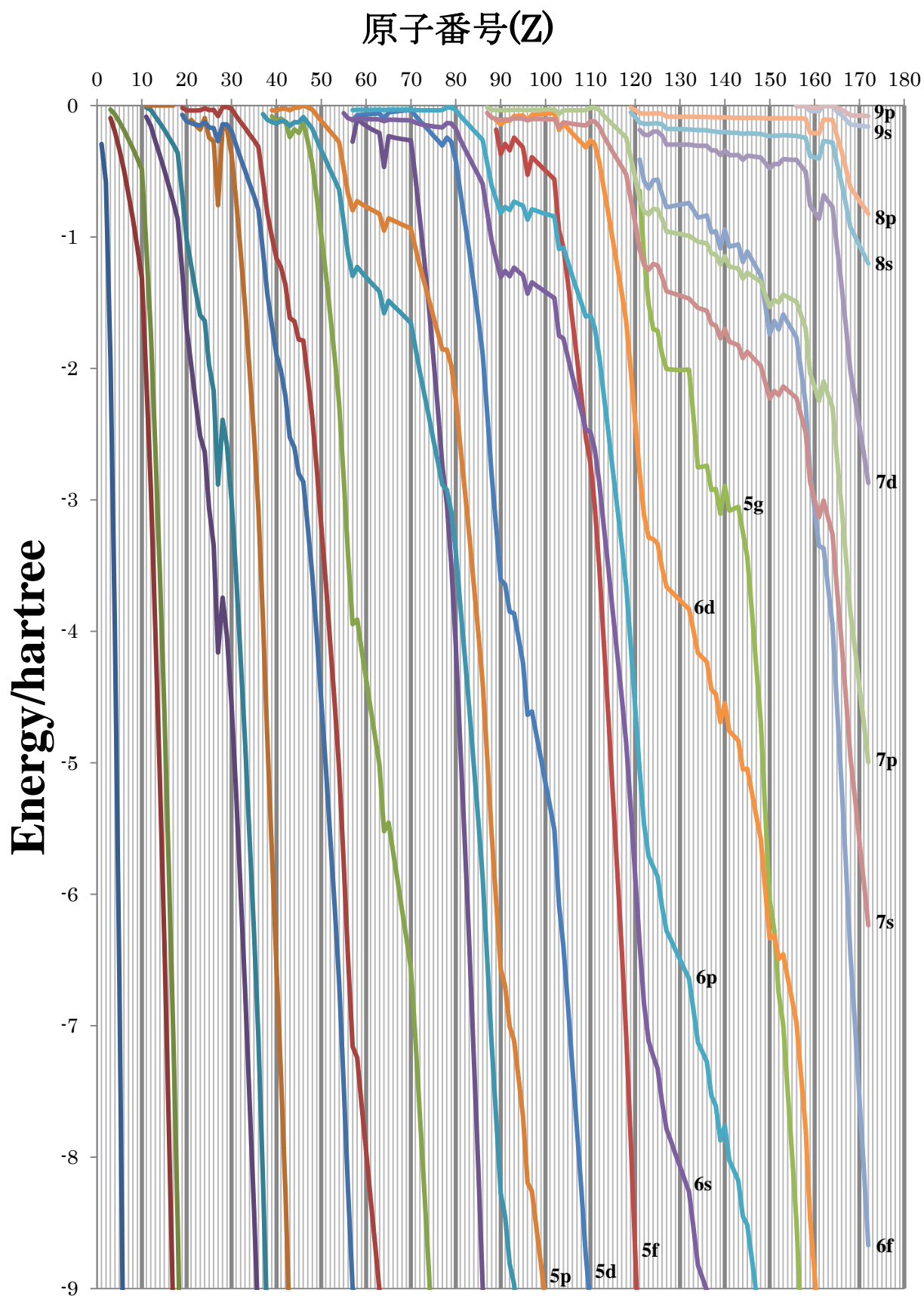


図 8. DIRACFG (非相対論, 非スピン分極) で計算した ${}^1\text{H} \sim {}^{172}\text{U}$ の原子軌道のエネルギー固有値

図6（縦軸 0～800 hartree）を見ると，M 殻の原子軌道(3s, 3p, 3d)や N 殻の原子軌道(4s, 4p, 4d, 4f)は，原子番号が大きくなるにしたがってきれいに固有値が小さくなって内殻側に落ち込んでいる。

図7（縦軸 0～90 hartree）を見ると，O 殻の原子軌道(5s, 5p, 5d, 5f, 5g)は，N 殻や P 殻の原子軌道と順序が入れ替わる箇所が散見される．5s 軌道，5p 軌道は，ランタノイド($_{57}\text{La}\sim_{71}\text{Lu}$)付近では 4f 軌道より内殻側にあるが，それ以降では外殻側に転じている．5f 軌道はアクチノイド($_{89}\text{Ac}\sim_{103}\text{Lr}$)付近では 6s 軌道，6p 軌道より外殻側にいるが，それ以降では内殻側に転じている．5g 軌道は 6p 軌道，6d 軌道と交差している。

図8（縦軸 0～9 hartree）は，価電子帯における原子軌道のエネルギー固有値の（原子番号の増加に伴う）変化が見て取れる．原子番号の増大に伴って追加していく原子軌道のグラフは，大方，0 hartree 付近から右肩下がりになっており，妥当である．0 hartree に張り付いて原子番号が増大しても固有値が下がっていかない原子軌道（たぶん，空軌道）は，孤立原子の基底状態として計算に含める必要があるのか検討が必要と思われるが，そのような状況にある原子軌道は $_{11}\text{Na}\sim_{17}\text{Cl}$ の 3d 軌道のみであった．以下に $_{11}\text{Na}\sim_{17}\text{Cl}$ の 3d 軌道のエネルギー固有値（DIRACFG 計算結果）を示す（表5）。

$_{11}\text{Na}\sim_{17}\text{Cl}$ の 7 元素について，空軌道である 3d 軌道（ $n=3, l=2$ ）を SCAT 計算に含めるべきか否か，DIRACFG によるエネルギー固有値の計算結果からは含めなくても良いと思われるが，DV- $X\alpha$ 法で長年 3d を含めて計算されている現状を鑑み，nonrel には 3d を含めることにした。

表5. $_{11}\text{Na}\sim_{17}\text{Cl}$ の 3d 軌道のエネルギー固有値

元素	n	l	固有値/hr	電子数
$_{11}\text{Na}$	3.0	2.0	-0.000010	0.00000
$_{12}\text{Mg}$	3.0	2.0	-0.000010	0.00000
$_{13}\text{Al}$	3.0	2.0	-0.000010	0.00000
$_{14}\text{Si}$	3.0	2.0	-0.000010	0.00000
$_{15}\text{P}$	3.0	2.0	-0.000010	0.00000
$_{16}\text{S}$	3.0	2.0	-0.000010	0.00000
$_{17}\text{Cl}$	3.0	2.0	-0.000010	0.00000

7. DV- $X\alpha$ 分子軌道法計算に含める原子軌道数について

DV- $X\alpha$ 分子軌道法計算で，各原子種でどこまでの空軌道（原子基底関数）を計算に含めるかは，計算目的によって人間が判断することである．例えば励起状態の計算（Slater Transition State[33]）をするにあたって，空軌道の精度を上げるために，通常よりも外側の原子基底関数を計算に含めることがある。

nonrel の情報はデフォルト値（初期値）であるから，必要最低限の原子軌道関数を記述しておけば良いものと思われるが，現在の nonrel ではある程度，電子の入っていない空の原子軌道（原子基底関数）が書かれている（表1）．例えば硫黄の箇所は以下のようにになっている。

【nonrel の硫黄原子の箇所】

```
S  HFS  ATOM  CALC.
   1    300    6
  16.00000    0.73115  20.00000  32.00000    0.00000
   1.0    0.0    0.0  -79.00    2.0
   2.0    0.0    0.0   -8.20    2.0
   2.0    1.0    0.0   -6.30    6.0
   3.0    0.0    0.0   -0.90    2.0
   3.0    1.0    0.0   -0.30    4.0
   3.0    2.0    0.0   -0.30    0.0
```

しかし文献[30]によると，硫黄原子の電子配置（基底状態）は， $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ である．すなわち，電子が入っていない空軌道である硫黄の 3d 軌道が nonrel には含まれている。

空軌道については， $_{1}\text{H}\sim_{94}\text{Pu}$ は現在の nonrel の記述をそのまま踏襲し， $_{95}\text{Am}\sim_{172}\text{U}_{\text{sb}}$ については原子番号の順で元素の電子配置を俯瞰したときに，電子が入ったり出たりしている原子軌道は空軌道であっても計算に含めることにした（ $_{93}\text{Am}\sim_{118}\text{U}_{\text{uo}}$ ：表6， $_{119}\text{U}_{\text{ue}}\sim_{172}\text{U}_{\text{sb}}$ ：表7）。

表 6. 改訂版 nonrel で採用した ${}_{93}\text{Am} \sim {}_{118}\text{Uuo}$ の電子配置および n

zn	元素	[Rn]	5f	6d	7s	7p	n
095	Am	[Rn]	5f ⁷	6d ⁰	7s ²	7p ⁰	40
096	Cm	[Rn]	5f ⁷	6d ¹	7s ²	7p ⁰	40
097	Bk	[Rn]	5f ⁹	6d ⁰	7s ²	7p ⁰	40
098	Cf	[Rn]	5f ¹⁰	6d ⁰	7s ²	7p ⁰	40
099	Es	[Rn]	5f ¹¹	6d ⁰	7s ²	7p ⁰	40
100	Fm	[Rn]	5f ¹²	6d ⁰	7s ²	7p ⁰	40
101	Md	[Rn]	5f ¹³	6d ⁰	7s ²	7p ⁰	40
102	No	[Rn]	5f ¹⁴	6d ⁰	7s ²	7p ⁰	40
103	Lr	[Rn]	5f ¹⁴	6d ⁰	7s ²	7p ¹	40
104	Rf	[Rn]	5f ¹⁴	6d ²	7s ²	7p ⁰	40
105	Db	[Rn]	5f ¹⁴	6d ³	7s ²	7p ⁰	40
106	Sg	[Rn]	5f ¹⁴	6d ⁴	7s ²	7p ⁰	40
107	Bh	[Rn]	5f ¹⁴	6d ⁵	7s ²	7p ⁰	40
108	Hs	[Rn]	5f ¹⁴	6d ⁶	7s ²	7p ⁰	40
109	Mt	[Rn]	5f ¹⁴	6d ⁷	7s ²	7p ⁰	40
110	Ds	[Rn]	5f ¹⁴	6d ⁹	7s ¹	7p ⁰	40
111	Rg	[Rn]	5f ¹⁴	6d ¹⁰	7s ¹	7p ⁰	40
112	Cn	[Rn]	5f ¹⁴	6d ¹⁰	7s ²	7p ⁰	40
113	Uut	[Rn]	5f ¹⁴	6d ¹⁰	7s ²	7p ¹	40
114	Fl	[Rn]	5f ¹⁴	6d ¹⁰	7s ²	7p ²	40
115	Uup	[Rn]	5f ¹⁴	6d ¹⁰	7s ²	7p ³	40
116	Lv	[Rn]	5f ¹⁴	6d ¹⁰	7s ²	7p ⁴	40
117	Uus	[Rn]	5f ¹⁴	6d ¹⁰	7s ²	7p ⁵	40
118	Uuo	[Rn]	5f ¹⁴	6d ¹⁰	7s ²	7p ⁶	40

※網掛けの箇所は、電子が入っていく原子軌道

表 7. 改訂版 nonrel で採用した ${}_{119}\text{Uue} \sim {}_{172}\text{Uub}$ の電子配置および n

zn	元素	[Uuo]	5g	6f	7d	8s	8p	9s	9p	n
119	Uue	[Uuo]				8s ¹	8p ⁰			50
120	Ubn	[Uuo]				8s ²	8p ⁰			50
121	Ubu	[Uuo]	5g ⁰	6f ⁰	7d ⁰	8s ²	8p ¹			50
122	Ubb	[Uuo]	5g ⁰	6f ⁰	7d ¹	8s ²	8p ¹			50
123	Ubt	[Uuo]	5g ⁰	6f ¹	7d ¹	8s ²	8p ¹			50
124	Ubq	[Uuo]	5g ⁰	6f ³	7d ⁰	8s ²	8p ¹			50
125	Ubp	[Uuo]	5g ¹	6f ³	7d ⁰	8s ²	8p ¹			50
126	Ubh	[Uuo]	5g ²	6f ²	7d ¹	8s ²	8p ¹			50
127	Ubs	[Uuo]	5g ³	6f ²	7d ⁰	8s ²	8p ²			50
128	Ubo	[Uuo]	5g ⁴	6f ²	7d ⁰	8s ²	8p ²			50
129	Ube	[Uuo]	5g ⁵	6f ²	7d ⁰	8s ²	8p ²			50
130	Utn	[Uuo]	5g ⁶	6f ²	7d ⁰	8s ²	8p ²			50
131	Utu	[Uuo]	5g ⁷	6f ²	7d ⁰	8s ²	8p ²			50
132	Utb	[Uuo]	5g ⁸	6f ²	7d ⁰	8s ²	8p ²			50
133	Utt	[Uuo]	5g ⁸	6f ³	7d ⁰	8s ²	8p ²			50
134	Utg	[Uuo]	5g ⁸	6f ⁴	7d ⁰	8s ²	8p ²			50
135	Utp	[Uuo]	5g ⁹	6f ⁴	7d ⁰	8s ²	8p ²			50
136	Uth	[Uuo]	5g ¹⁰	6f ⁴	7d ⁰	8s ²	8p ²			50
137	Uts	[Uuo]	5g ¹¹	6f ³	7d ¹	8s ²	8p ²			50
138	Uto	[Uuo]	5g ¹²	6f ³	7d ¹	8s ²	8p ²			50
139	Ute	[Uuo]	5g ¹³	6f ²	7d ²	8s ²	8p ²			50
140	Uqn	[Uuo]	5g ¹⁴	6f ³	7d ¹	8s ²	8p ²			50
141	Uqu	[Uuo]	5g ¹⁵	6f ²	7d ²	8s ²	8p ²			50
142	Uqb	[Uuo]	5g ¹⁶	6f ²	7d ²	8s ²	8p ²			50
143	Uqt	[Uuo]	5g ¹⁷	6f ²	7d ²	8s ²	8p ²			50

144	Uqq	[Uuo]	5g ¹⁸	6f ¹	7d ³	8s ²	8p ²			50
145	Uqp	[Uuo]	5g ¹⁸	6f ³	7d ²	8s ²	8p ²			50
146	Uqh	[Uuo]	5g ¹⁸	6f ⁴	7d ²	8s ²	8p ²			50
147	Uqs	[Uuo]	5g ¹⁸	6f ⁵	7d ²	8s ²	8p ²			50
148	Uqo	[Uuo]	5g ¹⁸	6f ⁶	7d ²	8s ²	8p ²			50
149	Uqe	[Uuo]	5g ¹⁸	6f ⁶	7d ³	8s ²	8p ²			50
150	Upn	[Uuo]	5g ¹⁸	6f ⁶	7d ⁴	8s ²	8p ²			50
151	Upu	[Uuo]	5g ¹⁸	6f ⁸	7d ³	8s ²	8p ²			50
152	Upb	[Uuo]	5g ¹⁸	6f ⁹	7d ³	8s ²	8p ²			50
153	Upt	[Uuo]	5g ¹⁸	6f ¹¹	7d ²	8s ²	8p ²			50
154	Upq	[Uuo]	5g ¹⁸	6f ¹²	7d ²	8s ²	8p ²			50
155	Upp	[Uuo]	5g ¹⁸	6f ¹³	7d ²	8s ²	8p ²			50
156	Uph	[Uuo]	5g ¹⁸	6f ¹⁴	7d ²	8s ²	8p ²	9s ⁰	9p ⁰	50
157	Ups	[Uuo]	5g ¹⁸	6f ¹⁴	7d ³	8s ²	8p ²	9s ⁰	9p ⁰	50
158	Upo	[Uuo]	5g ¹⁸	6f ¹⁴	7d ⁴	8s ²	8p ²	9s ⁰	9p ⁰	50
159	Upe	[Uuo]	5g ¹⁸	6f ¹⁴	7d ⁴	8s ²	8p ²	9s ¹	9p ⁰	50
160	Uhn	[Uuo]	5g ¹⁸	6f ¹⁴	7d ⁵	8s ²	8p ²	9s ¹	9p ⁰	50
161	Uhu	[Uuo]	5g ¹⁸	6f ¹⁴	7d ⁶	8s ²	8p ²	9s ¹	9p ⁰	50
162	Uhb	[Uuo]	5g ¹⁸	6f ¹⁴	7d ⁸	8s ²	8p ²	9s ⁰	9p ⁰	50
163	Uht	[Uuo]	5g ¹⁸	6f ¹⁴	7d ⁹	8s ²	8p ²	9s ⁰	9p ⁰	50
164	Uhq	[Uuo]	5g ¹⁸	6f ¹⁴	7d ¹⁰	8s ²	8p ²	9s ⁰	9p ⁰	50
165	Uhp	[Uuo]	5g ¹⁸	6f ¹⁴	7d ¹⁰	8s ²	8p ²	9s ¹	9p ⁰	50
166	Uhh	[Uuo]	5g ¹⁸	6f ¹⁴	7d ¹⁰	8s ²	8p ²	9s ²	9p ⁰	50
167	Uhs	[Uuo]	5g ¹⁸	6f ¹⁴	7d ¹⁰	8s ²	8p ²	9s ²	9p ¹	50
168	Uho	[Uuo]	5g ¹⁸	6f ¹⁴	7d ¹⁰	8s ²	8p ²	9s ²	9p ²	50
169	Uhe	[Uuo]	5g ¹⁸	6f ¹⁴	7d ¹⁰	8s ²	8p ³	9s ²	9p ²	50
170	Usn	[Uuo]	5g ¹⁸	6f ¹⁴	7d ¹⁰	8s ²	8p ⁴	9s ²	9p ²	50
171	Usu	[Uuo]	5g ¹⁸	6f ¹⁴	7d ¹⁰	8s ²	8p ⁵	9s ²	9p ²	50
172	Usb	[Uuo]	5g ¹⁸	6f ¹⁴	7d ¹⁰	8s ²	8p ⁶	9s ²	9p ²	50

※網掛けの箇所は、電子が入っていく原子軌道

8. 改訂版 nonrel の動作検証

改訂版 nonrel を使って、 $[\text{Mo}^{\text{IV}}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-S})_3(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ (C_{3v} 対称, 34 原子, 9 原子種, 33 原子軌道, 総電子数 276) の電子状態 [14] を DV- $X\alpha$ 法で計算した. 比較のため, 改定前の nonrel を使った計算も併せて, それぞれの計算の収束状況 (表 8) および HOMO, LUMO のエネルギー固有値, HOMO と LUMO のエネルギー差 (表 9) を以下に示す.

表 8. scat の各サイクルにおける電子の移動量 (MSCF = SCCS or SCFS, nonrel = old or new)

No.	SCCS (old)	SCCS (new)	SCFS (old)	SCFS (new)
1	25.61041	25.61063	28.18482	28.20549
2	9.20790	9.20841	6.93452	6.93276
3	6.17029	6.16778	6.88301	6.83110
4	2.97365	2.97236	3.07543	3.04293
5	3.37274	3.36978	4.49138	4.38945
6	1.84844	1.84636	2.78446	2.67312
7	2.14350	2.14013	2.85006	2.75528
8	1.36682	1.36420	2.15354	2.01891
9	1.56164	1.55796	2.14528	1.99661
10	1.15372	1.15023	1.84243	1.67029
11	1.25886	1.25492	1.79637	1.61289
12	1.04492	1.04090	1.65344	1.45181
13	0.85305	0.84992	1.23822	1.07353
14	0.49414	0.49207	0.80106	0.67020
15	0.33148	0.33026	0.37825	0.29674

```

16  0.19057  0.18997  0.14347  0.14492
17  0.13335  0.13313  0.07174  0.08517
18  0.07712  0.07682  0.04235  0.05631
19  0.05562  0.05545  0.02901  0.03410
20  0.03345  0.03332  0.02326  0.02859
21  0.02422  0.02416  0.01918  0.03943
22  0.01535  0.01530  0.01565  0.03277
23  0.01109  0.01106  0.01277  0.02232
24  0.00741  0.00738  0.01034  0.01963
25  0.00535  0.00534  0.00835  0.01450
26  0.00375  0.00374  0.00671  0.01258
27  0.00271  0.00271  0.00536  0.00989
28  0.00198  0.00198  0.00427  0.00816
29  0.00143  0.00143  0.00338  0.00647
30  0.00108  0.00108  0.00266  0.00519
31  0.00084  0.00085  0.00211  0.00418
32  0.00064  0.00064  0.00166  0.00328
33  0.00049  0.00050  0.00128  0.00259
34  0.00037  0.00037  0.00100  0.00202
35  0.00029  0.00028  0.00078  0.00162
36  0.00022  0.00021  0.00060  0.00125
37  0.00017  0.00016  0.00048  0.00102
38  0.00013  0.00012  0.00037  0.00079
39  0.00010  0.00009  0.00029  0.00062
40  0.00008  0.00007  0.00023  0.00049
41  0.00011  0.00011  0.00021  0.00042
42  0.00008      0.00018  0.00031
43      0.00013  0.00025
44      0.00011  0.00018
45      0.00009  0.00015
46      0.00007  0.00012
47      0.00010
48      0.00008
49      0.00006
50      0.00005
51      0.00009

```

表 9. HOMO, LUMO, HOMO-LUMO (MSCF = SCCS or SCFS, nonrel = old or new)

MSCF	nonrel	M. O. eigenvalue /eV HOMO 45e (電子数 4)	M. O. eigenvalue /eV LUMO 46e (電子数 0)	HOMO-LUMO Gap /eV	HOMO-LUMO Gap /nm
SCCS	old	-17.03492	-14.73353	2.301	538.7
SCCS	new	-17.02391	-14.72196	2.302	538.6
SCFS	old	-12.64819	-10.42212	2.226	557.0
SCFS	new	-12.69023	-10.45111	2.239	553.7

従来の nonrel と改訂版の nonrel で収束状況，計算結果が僅かに異なっているが，これは主にモリブデン原子の最大 mesh 点距離（原子単位, 変数名 rn）を 30a₀ から 40a₀ に変更した影響（表 4）である。

従来の nonrel には ¹H～⁹⁴Pu の原子データが書かれていたが，改訂版 nonrel には，⁹⁵Am～¹⁷²U_{sb} の原子データを追加した．ここでは六臭化シーボーギウム SgBr₆ を例にとり，SCAT が正常動作するかどうか検証した．“*Ab initio* all-electron fully relativistic Dirac-Fock self-consistent field calculations for molecules of superheavy elements: Seaborgium hexabromide” [34]によると，SgBr₆ の Sg - Br 原子間距離は，非相対論計算で 2.59 Å と予想されている（相対論計算では 2.52 Å）。

eduDV で SgBr₆ の F01 および F25 を作成し，プログラム makef05 で F05 を作成した。


```

00000000
20
  1  1  1  1  1  1  1  1  1  1
  0  1  1  1  1  1  1  1  1  1
  1  1  2  0  3  0  0  3  0  0
  1  1  2  0  3  0  0  3  0  0
0.000000000D+00 0.000000000D+00 0.000000000D+00 1
0.489439000D+01 0.000000000D+00 0.000000000D+00 2
-0.489439000D+01 0.000000000D+00 0.000000000D+00 2
0.000000000D+00 0.489439000D+01 0.000000000D+00 2
0.000000000D+00 -0.489439000D+01 0.000000000D+00 2
0.000000000D+00 0.000000000D+00 0.489439000D+01 2
0.000000000D+00 0.000000000D+00 -0.489439000D+01 2
0.700000000D+00 0.000000000D+00 0.000000000D+00
0.000000000D+00 0.000000000D+00 0.000000000D+00
0.2111019979D+00 0.100000000D+01 0.500000000D+00
0.3425849982D+00 0.100000000D+01 0.300000000D+01
0.4740679986D+00 0.100000000D+01 0.300000000D+01
0.6055509989D+00 0.100000000D+01 0.300000000D+01
0.7370339993D+00 0.100000000D+01 0.300000000D+01
0.8685169996D+00 0.100000000D+01 0.300000000D+01
0.100000000D+01 0.100000000D+01 0.300000000D+01
  1  1
19 100
0.00000 3.00000 -2.00000 0.00000 0.00000
1.0 0.0 -4952.626596 2.00000
2.0 0.0 -884.411019 2.00000
2.0 1.0 -860.093930 6.00000
3.0 0.0 -233.556379 2.00000
3.0 1.0 -221.193614 6.00000
3.0 2.0 -197.954950 10.00000
4.0 0.0 -63.449387 2.00000
4.0 1.0 -57.439971 6.00000
4.0 2.0 -46.118847 10.00000
4.0 3.0 -30.192266 14.00000
5.0 0.0 -14.443542 2.00000
5.0 1.0 -11.896507 6.00000
5.0 2.0 -7.303396 10.00000
5.0 3.0 -1.623829 14.00000
6.0 0.0 -2.054265 2.00000
6.0 1.0 -1.297322 6.00000
6.0 2.0 -0.211228 0.00000
7.0 0.0 -0.139903 0.00000
7.0 1.0 -0.037140 0.00000
  8 100
0.00000 2.50000 -2.00000 0.00000 0.00000
1.0 0.0 -480.606137 2.00000
2.0 0.0 -61.781882 2.00000
2.0 1.0 -55.760944 6.00000
3.0 0.0 -8.401051 2.00000
3.0 1.0 -6.289761 6.00000
3.0 2.0 -2.507241 10.00000
4.0 0.0 -0.688346 2.00000
4.0 1.0 -0.263765 6.00000
WELLSCCS
99999 0.1000000
  0  0  0  0
AAAASCCS
99999 0.1000000
  0  0  0  0

```

MSCF = SCCS, 原子数 7, 原子種数 2, 原子軌道数 27, 総電子数 316, サンプル点数 100000, SCAT 計算

を実行したところ、79 サイクルで収束した。計算結果を以下に示す。

【SgBr₆ の f08e】 (O_h 対称軌道使用)

*** M.O. EIGENVALUE					
		(RY)	(HR)	(EV)	
1	1 a1g	-9903.45878	-4951.72939	-134721.99859	2.00000
2	2 a1g	-1767.89393	-883.94696	-24049.59806	2.00000
3	1 t1u	-1718.97222	-859.48611	-23384.09018	6.00000
6	3 a1g	-960.73788	-480.36894	-13069.42656	2.00000
7	2 t1u	-960.73788	-480.36894	-13069.42656	6.00000
10	1 eg	-960.73788	-480.36894	-13069.42655	4.00000
12	4 a1g	-466.56885	-233.28442	-6346.98331	2.00000
13	3 t1u	-441.77985	-220.88993	-6009.76546	6.00000
16	1 t2g	-395.30618	-197.65309	-5377.55943	6.00000
19	2 eg	-395.30617	-197.65309	-5377.55941	4.00000
21	5 a1g	-126.48883	-63.24442	-1720.69465	2.00000
22	6 a1g	-123.10922	-61.55461	-1674.71998	2.00000
23	4 t1u	-123.10922	-61.55461	-1674.71998	6.00000
26	3 eg	-123.10922	-61.55461	-1674.71998	4.00000
28	5 t1u	-114.45443	-57.22722	-1556.98430	6.00000
31	7 a1g	-111.06311	-55.53155	-1510.85031	2.00000
32	6 t1u	-111.06311	-55.53155	-1510.85031	6.00000
35	4 eg	-111.06311	-55.53155	-1510.85031	4.00000
37	7 t1u	-111.06299	-55.53149	-1510.84868	6.00000
40	2 t2g	-111.06299	-55.53149	-1510.84868	6.00000
43	1 t2u	-111.06299	-55.53149	-1510.84868	6.00000
46	1 t1g	-111.06299	-55.53149	-1510.84868	6.00000
49	3 t2g	-91.81840	-45.90920	-1249.05439	6.00000
52	5 eg	-91.81840	-45.90920	-1249.05433	4.00000
54	1 a2u	-59.97820	-29.98910	-815.91520	2.00000
55	2 t2u	-59.97819	-29.98910	-815.91515	6.00000
58	8 t1u	-59.97816	-29.98908	-815.91464	6.00000
61	8 a1g	-28.53358	-14.26679	-388.15741	2.00000
62	9 t1u	-23.43678	-11.71839	-318.82299	6.00000
65	9 a1g	-16.36613	-8.18307	-222.63714	2.00000
66	10 t1u	-16.36613	-8.18307	-222.63714	6.00000
69	6 eg	-16.36613	-8.18307	-222.63714	4.00000
71	7 eg	-14.25624	-7.12812	-193.93513	4.00000
73	4 t2g	-14.25618	-7.12809	-193.93434	6.00000
76	10 a1g	-12.14563	-6.07281	-165.22342	2.00000
77	11 t1u	-12.14563	-6.07281	-165.22342	6.00000
80	8 eg	-12.14563	-6.07281	-165.22342	4.00000
82	5 t2g	-12.14329	-6.07165	-165.19164	6.00000
85	12 t1u	-12.14329	-6.07165	-165.19164	6.00000
88	3 t2u	-12.14329	-6.07165	-165.19164	6.00000
91	2 t1g	-12.14329	-6.07165	-165.19164	6.00000
94	11 a1g	-4.58472	-2.29236	-62.36836	2.00000
95	13 t1u	-4.58469	-2.29235	-62.36797	6.00000
98	9 eg	-4.58469	-2.29234	-62.36791	4.00000
100	6 t2g	-4.58376	-2.29188	-62.35526	6.00000
103	14 t1u	-4.58375	-2.29187	-62.35517	6.00000
106	4 t2u	-4.58375	-2.29187	-62.35512	6.00000
109	3 t1g	-4.58374	-2.29187	-62.35503	6.00000
112	10 eg	-4.58186	-2.29093	-62.32951	4.00000
114	5 t2u	-4.58186	-2.29093	-62.32948	6.00000
117	2 a2u	-4.58186	-2.29093	-62.32946	2.00000
118	7 t2g	-4.58186	-2.29093	-62.32943	6.00000
121	1 a2g	-4.58186	-2.29093	-62.32942	2.00000
122	1 eu	-4.58186	-2.29093	-62.32942	4.00000
124	12 a1g	-3.81468	-1.90734	-51.89313	2.00000
125	15 t1u	-2.91181	-1.45591	-39.61091	6.00000
128	6 t2u	-2.91140	-1.45570	-39.60536	6.00000
131	3 a2u	-2.91116	-1.45558	-39.60205	2.00000

132	16	t1u	-2.32533	-1.16266	-31.63263	6.00000
135	13	a1g	-1.13871	-0.56935	-15.49045	2.00000
136	11	eg	-1.11591	-0.55795	-15.18031	4.00000
138	17	t1u	-1.10081	-0.55040	-14.97489	6.00000
141	12	eg	-0.44221	-0.22111	-6.01564	4.00000
143	14	a1g	-0.41038	-0.20519	-5.58267	2.00000
144	8	t2g	-0.37983	-0.18992	-5.16707	6.00000
147	18	t1u	-0.32567	-0.16284	-4.43029	6.00000
150	7	t2u	-0.24667	-0.12333	-3.35555	6.00000
153	19	t1u	-0.23269	-0.11634	-3.16535	6.00000
156	4	t1g	-0.22015	-0.11007	-2.99478	6.00000
159	9	t2g	-0.07935	-0.03968	-1.07946	0.00000
162	13	eg	0.16741	0.08371	2.27740	0.00000
164	15	a1g	0.61962	0.30981	8.42899	0.00000
165	20	t1u	0.81096	0.40548	11.03191	0.00000

【SgBr₆の i08】(O_h 対称軌道使用)

EFFECTIVE CHARGE

LO			NET CHARGE
1	Sg	105.53632	0.46368
2	Br	35.07728	-0.07728

【SgBr₆の bn8】(O_h 対称軌道使用)

BOND OVERLAP POPULATION BETWEEN ATOMS

	(1 Sg)	(2 Br)	(3 Br)	(4 Br)	(5 Br)	(6 Br)	(7 Br)
(1)	103.9454						
(2)	2.2311	115.8176					
(3)	0.0000	0.0000	0.0000				
(4)	0.9508	-0.0508	0.0000	93.1059			
(5)	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000		
(6)	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	
(7)	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

【SgBr₆の f08e.hlgap】(O_h 対称軌道使用)

*** HOMO - LUMO GAP ***

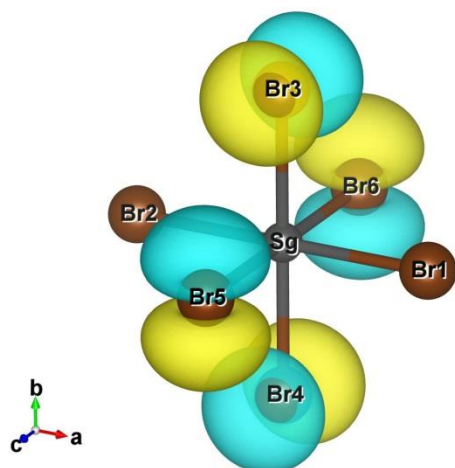
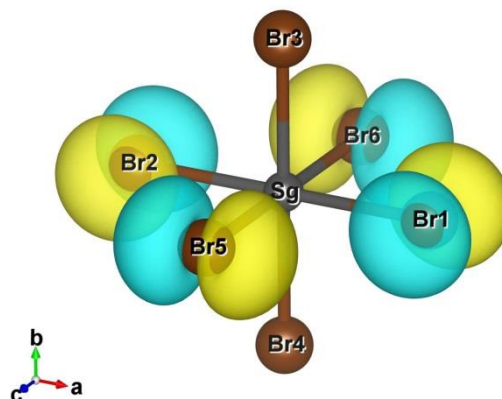
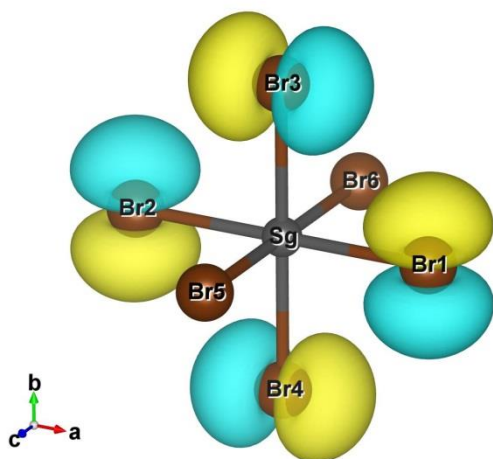
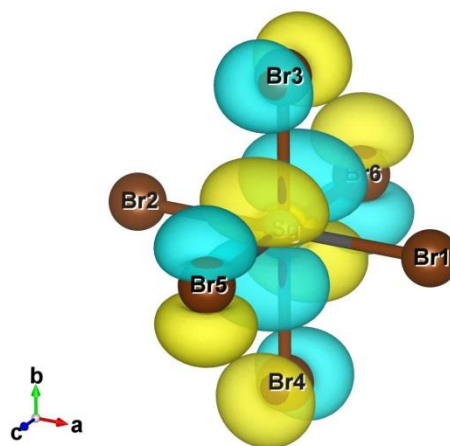
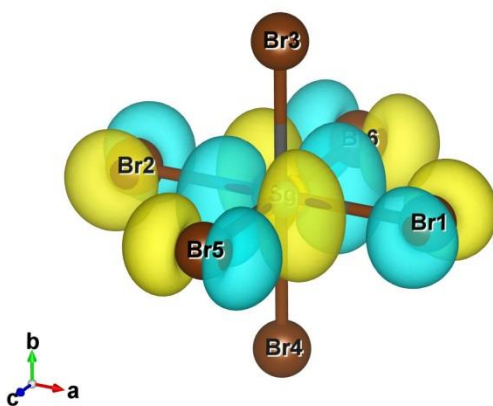
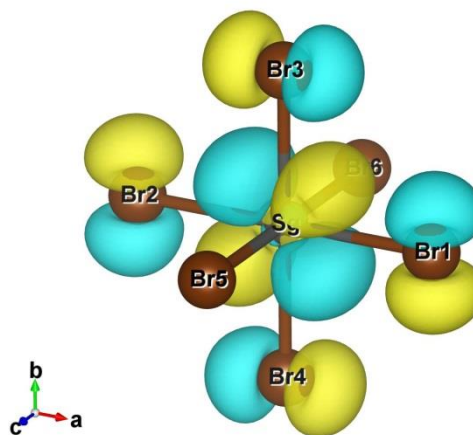
		[eV]	No.Electron
*** LUMO	9 t2g	-1.07946	0.0
*** HOMO	4 t1g	-2.99478	6.0

*** f r o m ***	==>	*** t o ***	[eV]	[cm-1]	[nm]
4 t1g	==>	9 t2g	1.915	15448.1	647.3

【SgBr₆の f08e.prests】(O_h 対称軌道使用)

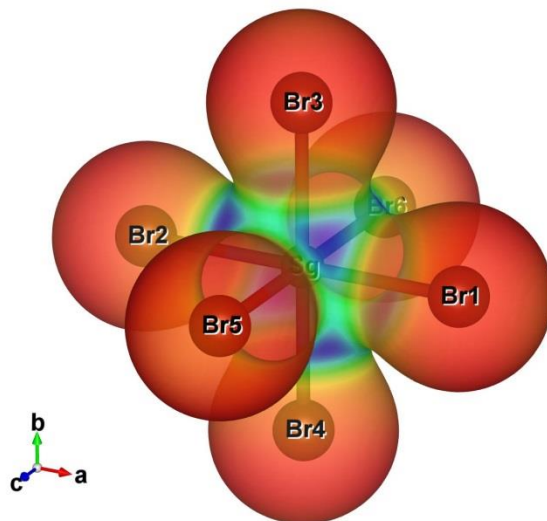
Transition Energy is greater than (or equal) 200.000[nm]

*** f r o m ***	==>	*** t o ***	[eV]	[cm-1]	[nm]
4 t1g	==>	9 t2g	1.915	15448.1	647.3
19 t1u	==>	9 t2g	2.086	16823.8	594.4
7 t2u	==>	9 t2g	2.276	18357.9	544.7
18 t1u	==>	9 t2g	3.351	27026.3	370.0
8 t2g	==>	9 t2g	4.088	32968.8	303.3
14 a1g	==>	9 t2g	4.503	36320.8	275.3
12 eg	==>	9 t2g	4.936	39813.0	251.2
4 t1g	==>	13 eg	5.272	42523.0	235.2
19 t1u	==>	13 eg	5.443	43898.7	227.8
7 t2u	==>	13 eg	5.633	45432.8	220.1

【 SgBr_6 の HOMO($4t_{1g}$) と LUMO($9t_{2g}$)】 (O_h 対称軌道使用) $4t_{1g}(1)$  $4t_{1g}(2)$  $4t_{1g}(3)$  $9t_{2g}(1)$  $9t_{2g}(2)$  $9t_{2g}(3)$

f08e は分子軌道のエネルギー準位表である。1a_{1g}は Sg-1s が 100%であった。そのエネルギー固有値は-4951.72939 hartree と算出されており、これは改訂版 nonrel に書き込んだ Sg-1s のエネルギー固有値-4952.626596 hartree とほとんど差がなく、改訂版 nonrel の初期値が妥当であると確認できた。

マリケンのポピュレーション解析(i08)によると、シーボーギウムの純電荷は+0.46368、臭素の純電荷は-0.07728 であった。静電ポテンシャルマップを見ると、臭素原子は真っ赤であり、シーボーギウムの電子が臭素に移動していることが分かる。



SgBr₆ の静電ポテンシャルマップ

HOMO(4t_{1g})と LUMO(9t_{2g})のエネルギー固有値の差 (f08e.hlgap) を見ると、1.915 eV となった。これは吸収極大波長に換算すると 647.3 nm である。

その他の占有軌道－空軌道のエネルギー差 (f08e.prests) も併せて見ると、544 nm～648 nm の範囲に 3 種類の占有軌道－空軌道の組み合わせがあった (4t_{1g}→9t_{2g}, 19t_{1u}→9t_{2g}, 7t_{2u}→9t_{2g})。

HOMO(4t_{1g})と LUMO(9t_{2g})を三次元可視化してみると、HOMO(4t_{1g})は配位子である臭素の 4p 軌道が 100%であった (三重縮退している分子軌道なので、図は 3 つある)。LUMO(9t_{2g})はシーボーギウムの 6d 軌道が 62.76%, 臭素の 4p 軌道が 37.24%であった (三重縮退している分子軌道なので、図は 3 つある)。

このことから、HOMO(4t_{1g})から LUMO(9t_{2g})への遷移を考えるならば、配位子から金属への電荷移動遷移、すなわち LMCT 遷移(Ligand to Metal Charge Transfer Transition)であることが分かった。

改訂版 nonrel を使用し、eduDV によって SgBr₆ の電子状態を計算した結果、一連のプログラムの動作には問題がないことが確認できた。

9. まとめ

教育用分子軌道計算システム eduDV で、周期表の全元素を対象とした原子軌道・分子軌道計算ができるようになった。ただし対称軌道は方位量子数 0～3 の範囲でしか準備できておらず、原子番号で ¹²¹Ubu 以降の元素は対称軌道を使った分子軌道計算ができない(方位量子数 4 の 5g 軌道を使用しているため)。来年度の岡山理科大学情報処理センター研究員活動でこの問題に対処する予定である。なお、対称軌道を使わない分子軌道計算では、¹²¹Ubu～¹⁷²Usb を含む化合物であっても(非相対論近似であることを前提として)問題なく電子状態を計算できる。

参考文献・URL

- [1] 坂根弦太, “DV-X α 分子軌道計算プログラムと三次元可視化システム VENUS の大学基礎化学教育での活用”, 日本教育情報学会第 22 回年会 (岡山) 論文集, 2D3, 198-199 (2006).
- [2] 坂根弦太, 小和田善之, “教育用 F01・F25 準備システム eduDV と錯体計算用 F05 準備システム MAKEF05SCFS”, *Bulletin of the Society for Discrete Variational X α* , **20**(1&2), 247-251 (2007).
- [3] 門馬綱一, 泉富士夫, 坂根弦太, “3 次元可視化システム VESTA と DV-X α 法計算支援環境の開発”, *Bulletin of the Society for Discrete Variational X α* , **20**(1&2), 252-253 (2007).
- [4] Genta Sakane, Koichi Momma, Fujio Izumi, “Building of an Integrated Assistance Environment for the DV-X α Method”, 7th Award for Distinguished Contributions, Memorial Award Lecture, *Bulletin of the Society for Discrete Variational X α* , **21**(1&2), 13-17 (2008).
- [5] 坂根弦太, “教育用分子軌道計算システム eduDV の開発”, 岡山理科大学情報処理センター研究報告, **31**, 9-17 (2010).
- [6] 坂根弦太, “教育用分子軌道計算システム eduDV の開発 (2)”, 岡山理科大学情報処理センター研究報告, **32**, 11-36 (2011).
- [7] 坂根弦太, “教育用分子軌道計算システム eduDV の開発 (3)”, 岡山理科大学情報処理センター研究報告, **33**, 1-31 (2012).
- [8] 坂根弦太, “教育用分子軌道計算システム eduDV の開発 (4)”, 岡山理科大学情報処理センター研究報告, **34**, 1-37 (2013).
- [9] 坂根弦太, “化学が大好きな高校生・大学生のみなさんへ, 分子軌道計算を今すぐ始めよう!, 教科書に出てくる原子, 分子, 錯体の楽しい電子状態計算~パソコンで簡単に始められる周期表の全元素を対象とした分子軌道計算~, <http://www.chem.ous.ac.jp/~gsakane/fun/index.html#edudv>
- [10] 坂根弦太, “はじめての DV-X α 法分子軌道計算支援環境ータブエディタ (秀丸エディタ) 上で使う DV-X α 法計算支援環境利用の手引き”, 1-176 (2014), <http://www.chem.ous.ac.jp/~gsakane/HidemaruDV/HidemaruDV.pdf>
- [11] 坂根弦太, “人材育成のための授業紹介, 化学, 教育用分子軌道計算システム eduDV を利用した電子についての基礎化学教育”, *JUCE Journal* (大学教育と情報), **18** (4), 15 (2010), http://www.juce.jp/LINK/journal/1002/03_03.html
- [12] Hirohiko Adachi, Masaru Tsukada, Chikatoshi Satoko, “Discrete variational X α cluster calculations. I. Application to metal clusters”, *Journal of the Physical Society of Japan*, **45**(3), 875-883 (1978).
- [13] 足立裕彦, “量子材料化学入門-DV-X α 法からのアプローチ”, 三共出版 1991 年.
- [14] 坂根弦太, “DV-X α 法による不完全キューバン型モリブデンクラスター錯体[Mo₃X₄(H₂O)₉]⁴⁺ (X = O, S) の電子状態”, 岡山理科大学情報処理センター研究報告, **14**, 65-69 (1993).
- [15] 坂根弦太, “混合金属クラスター錯体の分子軌道計算-DV-X α 法による[Mo₃MS₄(H₂O)₁₀]⁴⁺ (M = Fe, Ni) の電子状態の計算”, 岡山理科大学情報処理センター研究報告, **15**, 51-60 (1994).
- [16] 坂根弦太, “硫黄架橋キューバン型モリブデンクラスター錯体[Mo₄S₄(H₂O)₁₂]ⁿ⁺ (n = 4, 5, 6) の電子状態”, 岡山理科大学情報処理センター研究報告, **16**, 79-85 (1995).
- [17] 坂根弦太, “モリブデン錯体の DV-X α 計算におけるパラメーターの効果”, 岡山理科大学情報処理センター研究報告, **17**, 35-38 (1996).
- [18] 早藤貴範, 今永俊治, 木村仁史編, 岩沢美佐子, 足立裕彦共著, “DV-X α 法による電子状態計算—そのプログラムと解説—”, 三共出版 1996 年.

- [19] 坂根弦太, “DV-X α 法による X 線光電子スペクトル計算”, *岡山理科大学情報処理センター研究報告*, **18**, 11-16 (1997).
- [20] 坂根弦太, “DV-X α 法による [MoCl₆]³⁻ の電子状態計算”, *岡山理科大学情報処理センター研究報告*, **19**, 27-37 (1998).
- [21] 足立裕彦監修, 小和田善之, 田中功, 中松博英, 水野正隆共著, “はじめての電子状態計算 ■DV-X α 分子軌道計算への入門■”, 三共出版 1998 年.
- [22] 小和田善之, 山田善信, “はじめての電子状態計算 ■DV-X α 分子軌道計算への入門■”, ダウンロード・ページ, 次世代版 dvscat プログラム, dvxa_v1_04, <http://chem.sci.hyogo-u.ac.jp/hajimete/download.html>
- [23] 有限会社サイトー企画, “秀まるおのホームページ”, ソフトウェア, 秀丸エディタ, <http://hide.maruo.co.jp/software/hidemaru.html>
- [24] 泉富士夫, “泉 富士夫の粉末回折情報館”, 3D Visualization System VENUS, 11.1.2 The assistance environment for the DV-X α method, http://fujioizumi.verse.jp/visualization/VENUS.html#assistance_environment
- [25] Koichi Momma, Fujio Izumi, “VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data”, *Journal of Applied Crystallography*, **44**(6), 1272-1276 (2011), <http://dx.doi.org/10.1107/S0021889811038970>
- [26] 門馬綱一, “JP-Mineral”, Software, VENUS system, VESTA(Visualization for Electronic and Structural Analysis), http://www.geocities.jp/kmo_mma/crystal/jp/vesta.html
- [27] Open Watcom, version 1.9, <http://www.openwatcom.org/>
- [28] Serafin Fraga, Jacek Karwowski, K. M. S. Saxena, “handbook of atomic data”, physical sciences data 5, Table I(1), Electronic Configurations and States, pp. 49-69, Elsevier, Amsterdam (1976).
- [29] Charlotte Emma Moore, “Ionization Potentials and Ionization Limits Derived from the Analyses of Optical Spectra”, National Standard Reference Data System - National Bureau of Standards(NSRDS-NBS) (United States) 34, Washington DC (1970).
- [30] William C. Martin, Wolfgang L. Wiese, “Atomic Spectroscopy”, Springer Handbook of Atomic, Molecular, and Optical Physics, Gordon W. F. Drake (Ed.), Part B Atoms, Chapter 10, pp. 175-198, Springer (2005).
- [31] Darleane C. Hoffman, Diana M. Lee, Valeria Pershina, “Transactinide Elements and Future Elements”, *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements (4th ed.)*, **Volume 3**, Chapter 14, pp. 1652-1752, Springer (2010).
- [32] Burkhard Fricke, "Superheavy Elements: A Prediction of Their Chemical and Physical Properties", Recent Impact of Physics on Inorganic Chemistry, *Structure and Bonding*, **Volume 21**, pp. 89-144, Springer (1975).
- [33] John Clarke Slater, “The Self-consistent Field for Molecules and Solids”, *Quantum Theory of Molecules and Solids*, **Volume 4**, McGraw-Hill (1974).
- [34] Gulzari L. Malli, “*Ab initio* all-electron fully relativistic Dirac-Fock self-consistent field calculations for molecules of superheavy elements: Seaborgium hexabromide”, *The Journal of Chemical Physics*, **116**(13), 5476-5480 (2002).