

JAERI-Data/Code
96-017



原子スペクトル計算コードASPECTの理論と実際
(委託研究)

1996年3月

井本正介*・若井田育夫

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

本レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。

入手の問合せは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11 茨城県那珂郡東海村）あて、お申し越しください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

This report is issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Division, Department of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokaimura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1996

編集兼発行 日本原子力研究所

印 刷 株原子力資料サービス

原子スペクトル計算コードASPECTの理論と実際

日本原子力研究所東海研究所燃料研究部

井本 正介*・若井田育夫

(1996年3月1日受理)

本コードASPECTは原子またはイオンの電子エネルギーレベルを中間結合方式に従って計算するものである。中間結合方式では、電子間反発、スピン-軌道相互作用、結晶場の影響の三つのハミルトニアンを同時に対角化するが、これに対応して本コードでは、取り扱う電子配置に含まれるミクロ状態の選別、各ハミルトニアンの行列要素の計算、これらを加えたものの対角化を行う。入力としてはスレーター積分の値をパラメーターとして入れるだけである。本コードでは得られたレベル間の遷移確率を求めることもできる。

本コードは、従来の代数的な方法では容易に求められなかったランタニドやアクチニドに見られるような f 電子を含む複雑な電子配置の計算が可能である。利用者の便宜のため、ランタニドとアクチニドの f 電子 (f^n) については、スレーター積分値を内蔵しているので、原子番号を入力するだけでよい。

本報告書の構成は三部から成る。第1章から第3章では計算の基礎となる量子力学的な取り扱いについて述べ、第4章ではコードの構成を説明している。第5章は使用のためのマニュアルで、参考のため5例について具体的に解説した。第6章は拡大使用のための補足である。

この報告書は、平成元年度から平成3年度に日本原子力研究所より福井工業大学に委託した研究の一部を改めてまとめたものである。

東海研究所：〒319-11 茨城県那珂郡東海村白方白根2-4

* 福井工業大学

Spectroscopic Calculation Code ASPECT and its Application

Shosuke IMOTO* and Ikuo WAKAIDA

Department of Chemistry and Fuel Research
Tokai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Maka-gun, Ibaraki-ken

(Received March 1, 1996)

The Code ASPECT is available for calculations of electronic levels of atoms and ions by the intermediate coupling scheme. This scheme is characterized by the simultaneous diagonalization of Hamiltonians for electronic repulsion, spin orbit interaction and crystal field effect. ASPECT performs the sorting of microstates involved in the electronic configuration in problem, calculation of matrix elements of these Hamiltonians, and diagonalization of the summed matrix. As input data, the calculation needs only parameter values of Slater integrals. ASPECT is also applied to calculate transition probabilities between the electronic levels obtained by this code.

ASPECT is particularly focused on complex configurations containing f-electrons as met in Lanthanides and Actinides, which are not easily treated by an algebraic method. For convenience of users, Slater integral values for configurations fⁿ of Lanthanides and Actinides are installed in the code so that users may select merely the atomic number.

This document is composed of three parts. The first part (Chapter 1-3) describes quantum mechanical principles to calculate matrix elements of each unperturbed Hamiltonian and transition probabilities. The second part (Chapter 4) explains the structure of the code, and the last part (Chapter 5) serves as the manual for applications of this code, in which some samples are included. The third part (Chapter 6) is added as supplement for users who will improve this code.

Keywords: Intermediate Coupling Scheme, Energy Level, Electronic Structure, Lanthanide, Actinide, Transition Probability, Ionization Probability

This work was supported by a research contract of Japan Atomic Energy Research Institute with Fukui Institute of Technology in fiscal year 1989-91.

This report is herewith published for its value to scientific community.

* Fukui Institute of Technology

目 次

まえがき	1
1. 概 説	2
1.1 電子配置	2
1.2 ミクロ状態	2
1.3 スレーター行列式	3
1.4 摂動論	4
1.5 行列要素の簡略化	6
1.6 まとめ	7
2. 行列要素の計算	9
2.1 電子間反発 v_1	9
2.2 f_k, g_k の計算	12
2.3 ミクロ状態間の電子反発	14
2.4 スピン軌道相互作用 v_1	16
2.5 結晶場 v_2	18
2.6 J 値の求め方	20
3. 遷移確率の計算	22
3.1 遷移確率	22
3.2 Wigner-Eckart の定理	23
3.3 イオン化への応用	24
4. コードの構成	25
4.1 パラメータの設定	25
4.2 ミクロ状態の選別	26
4.3 行列要素の計算	26
4.4 行列の対角化	26
4.5 J 値の計算	27
4.6 固有値及び固有ベクトルの出力	27
4.7 遷移確率の計算	27
5. コードの使用法	29
5.1 使用するファイル	29
5.2 入 力	29
5.3 出 力	31
5.4 計算時間	32
5.5 計算例 (1)	32
5.6 計算例 (2)	33

5. 7 計算例 (3)	33
5. 8 計算例 (4)	34
5. 9 計算例 (5)	34
6. 拡大使用	36
あとがき	39
謝 辞	39
引用文献	40

Contents

Prologue	1
1. Introduction	2
1.1 Electronic Configuration	2
1.2 Microstate	2
1.3 Slater Determinant	3
1.4 Perturbation Calculation	4
1.5 Reduction of the Number of Matrix Elements	6
1.6 Summary	7
2. Calculation of Matrix Elements	9
2.1 Electrostatic Repulsion	9
2.2 f_k and g_k	12
2.3 Electrostatic Repulsion between Microstates	14
2.4 Spin-orbit Interaction	16
2.5 Crystal Field	18
2.6 J-value	20
3. Calculation of Transition Probability	22
3.1 Transition probability	22
3.2 Wigner-Eckart Theorem	23
3.3 Application to Ionization	24
4. Structure of the Code	25
4.1 Input Parameters	25
4.2 Sorting of Microstate	26
4.3 Computation of Matrix Elements	26
4.4 Diagonalization of the Matrix	26
4.5 Calculation of the J-value	27
4.6 Output of Eigenvalues and Eigenvectors	27
4.7 Calculation of the Transition Probability	27
5. Application of the Code	29
5.1 Connection	29
5.2 Input	29
5.3 Output	31
5.4 Computation Time	32
5.5 Sample (1) f^1 in Octahedral Field	32
5.6 Sample (2) d^3 in Octahedral Field	33

5.7 Sample (3) f^3d	33
5.8 Sample (4) Transition form f^3d to f^2d^2	34
5.9 Sample (5) Ionization from f^3np to $f^3n'p$	34
6. Extend Application	36
Epilogue	39
Acknowledgment	39
References	40

まえがき

本コード ASPECT は原子またはイオンの電子レベルのエネルギー、固有ベクトルを量子力学的計算によって求めるもので、その特徴は次の通りである。

- (1) 波動関数の角部分についての計算を近似を用いずに正確に計算する。
- (2) 二つのレベル間の遷移確率を計算することができる。
- (3) エネルギーの固有値は中間結合方式 (intermediate coupling scheme)^{1) 2) 3) 4)}で求められ、結晶場 O_h も導入される。
- (4) 計算に際しての入力は、スレーター積分などのパラメータ値を除けばミニマムである。
- (5) 複雑な電子配置、たとえば f^3dsnf , f^3ds8s , f^5ds , に対しても適用できる。
- (6) コードの構成は分かり易く、各種の拡張が可能である。

1. 概 説

1.1 電子配置

原子またはイオン（以下イオンを省略）のモデルとして、まずそれが一定の電子配置を有するものとする。すなわち原子内の電子は全て量子数 n と方位量子数 ℓ で指定されたそれぞれの軌道にあるとするのである。より精密な理論では、原子が複数の電子配置の混合状態にあると考え、異なった電子配置間に相互作用があるとモデル化するが、ASPECT の中では扱わない。ただ ASPECT を配置間相互作用を取り入れるように拡張することは可能であることを付言しておく。原子のある状態を一つの電子配置であらわす時、閉殻を形成する電子は考慮から外すことができる。閉殻電子は一定のエネルギーを与え、その絶対値はここでは不必要だからである。したがって、たとえばウラン原子（基底状態）の電子配置は $(5f)^3(6d)^1$ と記述することができる。これは 3 個の電子が 5 f 軌道に入り、1 個の電子が 6 d 軌道にあることを示す。さらに ASPECT では、 ℓ が等しく n が異なる軌道を含む電子配置は扱わない。たとえば、 $(5f)^3(6f)^1$ のような電子配置は一応除外する（実際には 第 6 章 拡大使用 の所で例外的に扱う）。このような電子配置は実際に非常に稀だからである。このため、主量子数 n をわざわざ記述する必要はなく、上記の電子配置は、単に f^3d と書くことで事足りる。その他の例として、 Cr^{3+} の電子配置は d^3 、 Th は d^2 、 Np^{4+} は f^3 である。複雑な電子配置の例としては、ウラン原子の励起状態に f^3dsp がある。これは詳しく書けば、 $(5f)^3(6d)^1(7p)^1(7s)^1$ である。なお、 Cr^{3+} の d は 3d であり、 Th の d は 6d であることは断わるまでもないだろう。

1.2 ミクロ状態

原子内の電子の状態は n, ℓ だけでなく、磁気量子数 m_ℓ 及びスピン量子数 m_s によっても指定される。方位量子数 ℓ は、電子が軌道を回っていると考えたときの角運動量をあらわすもので、その大きさは $\sqrt{\ell(\ell+1)} \hbar$ である。角運動量は一つのベクトルであり、大きさの他に方向、すなわち回転軸の方向、を持っている。回転軸の方向を定めるのが磁気量子数であり、角運動量のベクトルの一つの成分に対応する。 m_ℓ がとり得る値は、

$$\ell, \ell-1, \ell-2, \dots, -\ell$$

に限られている。その個数は $2\ell+1$ である。電子はスピン角運動量を持っている。 ℓ に相当する量は $1/2$ にきまっているので、特にこれを指定する必要はない。スピン角運動量の大きさは、軌道角運動量の場合と同様でその値は $\sqrt{3/4} \hbar$ となる。スピンの成分も軌道角運動量の場合と同様で、そのとり得る値は、

$$1/2, -1/2$$

の二つに限られる。これを m_s と記す。上記の関係を分かり易く表にすると表 1 のようになる。

表 1 量子数の関係

	ベクトル	成 分
軌 道	ℓ	m_ℓ
スピン	$1/2$	m_s

1.1 で述べたように、ここでは一つの電子配置の中で n を指定する必要はないので、電子の状態は、 ℓ 、 m_ℓ 、 m_s の三つの量子数を指定すれば定まることになる。一組の (ℓ, m_ℓ, m_s) で指定された 1 個の電子の状態をミクロ状態と呼ぶことにする。ところで m_s は $1/2$ か $-1/2$ の値しかとらないので、ここでは

$$m = 2(m_\ell + 4)m_s + 8$$

によって m という量子数を作る。

通常扱う原子では、 $\ell = 0, 1, 2, 3$ に限られるから、 m_ℓ の値も $3, 2, 1, \dots, -3$ に限られ、 m の値は 1 から 15 までの数（ただし 8 を除く）を作る。すなわち、 m_ℓ, m_s の 2 量子数を一つの数で表わすことができるわけであり、結局一つのミクロ状態は ℓ, m の 2 数で指定されることになる。 m_ℓ, m_s と m との対応を表 2 に掲げる。なお、 m を与えれば m_ℓ, m_s が求められること言うまでもない。

表 2 m_ℓ, m_s と m との関係

$m_s \backslash m_\ell$	3	2	1	0	-1	-2	-3
1/2	15	14	13	12	11	10	9
-1/2	1	2	3	4	5	6	7

ASPECT では必要に応じ、 m_ℓ, m_s を用い、あるいは m を用いる。また、電子配置は一定と決めているから、 ℓ についても指定する必要がなく、電子数に等しい数だけの m の値を順序よく指定すれば一つのミクロ状態が記述されることになる。たとえば f^3d の一つのミクロ状態を 1, 2, 3, 11 などと記述できる。ここで 4 番目の数字は d の量子数である。

1.3 スレーター行列式

上記のように原子内の一つの電子の状態は、 n, ℓ, m_ℓ, m_s の一組の量子数で記述されるが、これをまとめて軌道 a にあると表わすことにする。原子内に複数の価電子があれば、電子に $1, 2, 3, \dots$ という番号をつけ、それらの持つ軌道をそれぞれ a, b, c, \dots と記す。すると、原子の状態はそれぞれの電子の状態の積となり、 $\phi(abc\dots) \equiv \phi(a|1) \cdot \phi(b|2) \cdot \phi(c|3) \dots$ であらわされる。これは電子 1 が a 軌道に、2 が b 軌道に、3 が c 軌道にあるという意味である。しかし元来、電子は互いに見分けがつかないのであるから、たとえば電子 1 が b 軌道に、2 が a 軌道にあっても原子の状態は変わらない。すなわち、 $\phi(abc\dots)$ は $\phi(bac\dots)$ と区別できない。同様にして、 a, b, c, \dots の順序をどのように変えたものも $\phi(abc\dots)$ と同じ重みを持つ。 a, b, c, \dots の順序を変えたものの数は、電子の数を N とすれば、 $N!$ 通りである。それ故原子の状態はそれら $N!$ 個の状態をすべて混合したものである。簡単のため、電子が 2 個の場合を取り上げると、混合された状態として

$$S(ab) = \phi(ab) + \phi(ba)$$

$$A(ab) = \phi(ab) - \phi(ba)$$

の二つが考えられる。ここに一つの軌道には一つの電子しか入らないというパウリの禁制を適用する。電子 1 と 2 の両方が a 軌道に入ると考えると $S(aa) = 2\phi(aa)$ となり有限の値をとるが、

$A(aa) = 0$ となる。後者の場合がパウリの禁制を満たしている。混合状態としては $A(ab)$ をとらねばならない。

$$\begin{aligned}\varphi(ab) &= \phi(a|1) \cdot \phi(b|2) \\ \varphi(ba) &= \phi(b|1) \cdot \phi(a|2)\end{aligned}$$

と表現を戻すと

$$A(ab) = \begin{vmatrix} \phi(a|1) & \phi(b|1) \\ \phi(a|2) & \phi(b|2) \end{vmatrix}$$

と書くことができる。同様にして 3 個以上の電子の場合にも $\varphi(abc\dots)$ の混合状態を

$$\Phi(ab\dots k) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi(a|1) & \phi(b|1) & \dots & \phi(k|1) \\ \phi(a|2) & \phi(b|2) & \dots & \phi(k|2) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \phi(a|N) & \phi(b|N) & \dots & \phi(k|N) \end{vmatrix}$$

の行列式の形で表現できる。ただしここでは規格化のために $1/\sqrt{N!}$ が掛けてある。この表現をスレーター行列式という。

別な表現をすれば、

$$\Phi(ab\dots k) = 1/\sqrt{N!} \sum_p (-1)^p \varphi(ab\dots k)$$

である。ここに和は $\varphi(abc\dots k)$ において $a, b, c \dots k$ の順序を変えたものすべてにわたり、 p はその順序を変えるに必要な置換の回数である。たとえば、 $dcba$ は $abcd$ から

$$abcd \rightarrow dbca \rightarrow dcba$$

と 2 回の置換が必要であり、 $p = 2$ となる。 $\varphi(abc\dots k)$ は偶置換のときは係数が 1 であり、奇置換の場合には -1 となる。

1.4 摂動論

原子内で一つの電子にはたらく力が中心力場だけであると仮定した時、その原子を水素様原子という。この時、電子のエネルギーは二つの量子数 n 、 ℓ のみによって定まり、 m_ℓ や m_s には依存しない。すなわち、 m_ℓ や m_s の異なった状態がいくつであっても、それらはすべて同じエネルギーを持つ。これを状態が縮退しているという。いろいろの違った状態が同じエネルギー状態の所に集まりこんでいるという意味である。

実際の原子では電子に中心力場以外のいろいろの力がはたらく。先ず、二つの電子間に静電反発力がはたらく。二電子間の距離を r とすると、このポテンシャルは単純に e^2/r で表わせる。これを v_0 で表わす。すなわち、

$$v_0 = \frac{e^2}{r}$$

次に、一つの電子は軌道角運動量とスピン角運動量とを持っており、この間に相互作用が存在する。これをスピン軌道相互作用といい、そのエネルギーを v_1 であらわすことにする。もちろん、ある電子の軌道と他の電子のスピンとの間などにも相互作用が存在するが、ここではこれらの相互作用は無視し、一電子内でのスピン軌道相互作用のみを取り上げる。原子が結晶や分子を作つ

ている場合には、一つの原子は他の原子から力を受ける。その力が比較的小さい場合、原子内の電子には隣接する原子に属する電子からの静電反発を受けると考える。この近似は結晶場理論と呼ばれている。ここでもその相互作用を取り上げる。隣の原子からの静電反発によるポテンシャルエネルギーを v_2 で表わすことにする。

ところで、これらのポテンシャルエネルギー v_0, v_1, v_2 はもとの水素様原子内での電子のエネルギーに比べて小さく、摂動として取り扱われる。もとの状態を少し乱すものという意味である。水素様原子の状態を Φ_i で表わし、 Φ_i ($i = 1, \dots, N$) は同じエネルギーを持っているものとする。すなわち縮退しているわけである。今 N 個の状態が縮退しているとする。そのエネルギーを E_0 とすれば、量子力学により

$$H_0 \Phi_i = E_0 \Phi_i$$

ここに H_0 はハミルトニアンと呼ばれるもので、水素原子の全エネルギー（電子の運動エネルギーと中心ポテンシャルの和）に対応するオペレータである。摂動があると縮退が解ける。摂動がない場合には N 個の状態が同一のエネルギー E_0 を持つが、摂動が加わるとそれらの状態はもはや同一のエネルギーを保つことができなくなる。この場合、もっとも簡単な近似は、「摂動のある状態は無摂動の状態の混合したもの」であると考えるものである。すなわち摂動のある状態の一つを Φ と書くと、

$$\Phi = \sum A_i \Phi_i$$

である。摂動を v で表わすと、

$$(H_0 + v) \Phi = (E_0 + E) \Phi$$

となる。 E は Φ という状態が E_0 の他に持つエネルギーである。上の 3 式から

$$\sum A_i H_0 \Phi_i + \sum A_i v \Phi_i = E_0 \sum A_i \Phi_i + E \sum A_i \Phi_i$$

両辺の第一項は相等しいから、

$$\sum A_i v \Phi_i = E \sum A_i \Phi_i$$

両辺に Φ_j を掛けて積分すると

$$\sum A_i v_{ji} = E \sum A_i \delta_{ji}$$

となる。ここに

$$v_{ji} \equiv \langle \Phi_j | v | \Phi_i \rangle$$

であり、 $\langle \Phi_j | \Phi_i \rangle = \delta_{ji}$ を用いた。 δ_{ji} は、 $j = i$ のとき 1、 $j \neq i$ のとき 0 となる記号である。 i, j は共に N までの数をとるから、

$$\sum A_i (v_{ji} - E \delta_{ji}) = 0$$

は N 個の A_i を未知数とする N 個の連立方程式である。その右辺がすべて 0 であるためには、 $v_{ji} - E \delta_{ji}$ を要素とする行列式が 0 の値を持たなければならない。すなわち、

$$|v_{ji} - E \delta_{ji}| = 0$$

である。これは N 次の行列式であり、この N 次方程式を解けば E に対して N 個の値が求められる。また、 E の一つの値に対して $\sum A_i (v_{ji} - E \delta_{ji}) = 0$ から A_i ($i = 1, 2, \dots, N$) が求められる。こうして摂動 v が加わると、縮退していた N 個の状態 Φ_i ($i = 1, 2, \dots, N$) は、

N 個の混ざり合った状態を作り出し、それぞれが特有のエネルギーを持つようになる。

上記の $|v_{ji} - E\delta_{ji}| = 0$ は線形代数によれば、 v_{ji} を行列要素とする N 行 N 列の行列を対角化することに他ならない。対角化後の対角要素 (N 個) が N 個の E を与える。行列 v を対角化することは一つのユニタリー行列 A を求め、 $A^{-1}vA$ を対角行列にすることである。詳しく書けば、

$$\sum \sum A_{kj}^{-1} v_{ji} A_{il} = E_l \delta_{kl}$$

である。左辺の和は j, i にわたる。両辺に A_{mk} を掛けて k についての和をとると

$$\sum A_{mk} A_{kj}^{-1} = \delta_{mj}$$

であるから、

$$\sum \sum \delta_{mj} v_{ji} A_{il} = \sum A_{mk} E_l \delta_{kl}$$

すなわち

$$\sum v_{mi} A_{il} = A_{ml} E_l$$

である。ここで添字 m の代わりに j を用いると、

$$\sum v_{ji} A_{il} = A_{jl} E_l$$

となる。右辺は $\sum A_{il} E_l \delta_{ji}$ と書くことができ、結局

$$\sum A_{il} (v_{ji} - E_l \delta_{ji}) = 0$$

が得られる。これは前に述べたものと同じであり、ユニタリー行列 (A_{il}) が固有エネルギー E_l に属する固有ベクトルを与えることになる。すなわち、摂動のある状態 Φ^l は、

$$\Phi^l = \sum A_{il} \Phi_i$$

で与えられ、そのエネルギーは E_l である。 A_{il} 、 E_l を求めるには、摂動 v から

$$v_{ji} = \langle \Phi_j | v | \Phi_i \rangle$$

を計算し、この行列を対角化すればよいことになる。

1.5 行列要素の簡略化

前節までで、先ず

$$v_{ji} = \langle \Phi_j | v | \Phi_i \rangle$$

を求める必要のあることが分かった。ここに、 v は v_0 、 v_1 、 v_2 あるいはその和であり、 Φ_i はスレーター行列式：

$$\Phi(ab \cdots k) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum (-1)^p \phi(ab \cdots k)$$

である。ここに N は考える電子の個数であり、前節でのミクロ状態の個数ではない。いま

$$\Phi_i = \Phi(ab \cdots k)$$

$$\Phi_j = \Phi(a'b' \cdots k')$$

で表わす。 ϕ についても同様である。ところで、 v_0 は 2 電子間の相互作用であるから、常に 2 電子の状態に関係している。一方、 v_1 及び v_2 は 1 電子の中での相互作用、またはその電子と外部の場との相互作用であり、原子内の他の電子の状態には関係しない。後者の方から先に考える

と、 v_1 または v_2 が $\Phi(ab\cdots k)$ に作用した時、その 1 電子のみが状態を変える。たとえば v のうち 1 番目の電子にはたらく成分のみをとると、

$$\langle \phi(a'b'\cdots k') | v | \phi(ab\cdots k) \rangle$$

が 0 でない値をとるのは $b = b', \dots k = k'$ のときであり、その値は、

$$\langle \phi(a'b'\cdots k') | v | \phi(ab\cdots k) \rangle$$

となる。これを便宜上

$$\langle a' | v | a \rangle$$

と記す。スレーター行列式の中では $ab\cdots k$ がすべての順列をつくすから、たとえば

$$\langle \phi(a'cb\cdots k) | v | \phi(acb\cdots k) \rangle$$

の場合にも $\langle a' | v | a \rangle$ が得られ、 v が 2 番目以下の電子にはたらく成分と考えると、

$$\langle \phi(ba'c\cdots k) | v | \phi(bac\cdots k) \rangle$$

からも同様なものが得られる。その数は $N!$ に等しい。しかもその符号はすべて正であり、結局 $N!$ と規格化定数とが打ち消し合って $\langle \Phi_j | v | \Phi_i \rangle$ から 1 個の $\langle a' | v | a \rangle$ が得られるのみになる。

同様なことは $b \cdots k$ にもあてはまり、 $\langle \Phi_j | v | \Phi_i \rangle$ は、

$$\langle a' | v | a \rangle + \langle b' | v | b \rangle + \dots + \langle k' | v | k \rangle$$

に帰着する。

摂動項が v_0 の場合には 2 電子が関係するが、同様の計算を進めていくと行列要素は、

$$\begin{aligned} & \langle a'b' | v | ab \rangle - \langle a'b' | v | ba \rangle \\ & + \langle a'c' | v | ac \rangle - \langle a'c' | v | ca \rangle \\ & + \dots \end{aligned}$$

となることが分かる。 $\langle a'b' | v | ab \rangle$ ではそれ以外の電子は $c' = c, \dots k' = k$ でなければならぬ。2 電子の組みは、 N 個の電子すべての組み合わせにわたり、 $N(N-1)/2$ 個だけある。したがってここで考える摂動の下では、行列要素の計算は、

$$\begin{aligned} & \langle a'b' | v_0 | ab \rangle, \quad \langle a'b' | v_0 | ba \rangle \\ & \langle a' | v_1 | a \rangle \\ & \langle a' | v_2 | a \rangle \end{aligned}$$

の 4 種類の行列要素を取り扱えばよいことになる。

1.6 まとめ

本コード A S P E C T は一定の電子配置を持つ原子またはイオンの電子レベルのエネルギーを量子力学的に計算するものである。水素様原子の状態をベースとし、これに

- (1) 電子間のクーロン反発力
- (2) スピン軌道相互作用
- (3) 結晶場による静電反発

を摂動として加える。ベースの状態を Φ_i ($i = 1, 2, \dots$) とし、摂動を v で表わすとき

$$v_{ji} = \langle \Phi_j | v | \Phi_i \rangle$$

を行列要素とする行列を対角化すれば、固有エネルギーはその行列の対角要素として得られ、固有ベクトルは Φ_i の混合状態を表わす係数となる。 Φ_i はスレーター行列であるが、電子間反発の場合にはすべての2電子の組み合わせについて

$$\langle a'b' | v | ab \rangle \text{ および } \langle a'b' | v | ba \rangle$$

を、他の二つの摂動の場合にはすべての電子について

$$\langle a' | v | a \rangle$$

を求めればよい。

2. 行列要素の計算^{5) 6)}

2.1 電子間反発 V_0

ここでの課題は、

$$\langle ab | 1/r_{12} | cd \rangle$$

を求めることがある。 a, b, c, d はそれぞれ一つの電子のミクロ状態を表わす。 n, ℓ, m_ℓ, m_s で指定される添字の複雑化を避けるため、ここでは m_ℓ の代わりに単に m を、 m_s の代わりに μ を用いることになると、一電子の状態は波動関数では、

$$r^{-1} P_{nl}(r) Y_{\ell m}(\theta \phi) \chi_\mu$$

で示される。ここに、 $r^{-1} P_{nl}(r)$ は波動関数の動径部分、 $Y_{\ell m}(\theta \phi)$ は角部分、 χ_μ はスピン関数である。一方、

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum \frac{r_<^k}{r_>} \sum (-1)^q C_q^{(k)}(1) C_{-q}^{(k)}(2)$$

で与えられる。ここに、 $r_<$ は r_1 と r_2 のうちの小さい方、 $r_>$ は大きい方である。 $C_q^{(k)}$ はラカーの球面テンソルといわれ、

$$C_m^{(\ell)} = \sqrt{\frac{4\pi}{2\ell+1}} Y_{\ell m}$$

とあらわされる。すなわち $Y_{\ell m}$ にある数を乗じたものである。 $1/r_{12}$ の表式で最初の和は k について 1 から ∞ で（実際は数個の限られる）をとる。二番目の和は q について、 $-k$ から k までをとる。これらを $\langle ab | 1/r_{12} | cd \rangle$ に代入すると、 k で指定される項の和となるが、それらの項はいずれも動径部分、角部分、スピン部分の積で与えられる。まず、動径部分については、

$$R^k(ab, cd) = \int_0^\infty dr_1 \int_0^\infty dr_2 P_a(r_1) P_b(r_2) \frac{r_<^k}{r_>} P_c(r_1) P_d(r_2)$$

となる。ここに $P_a(r_1)$ は電子 1 が $a = n, \ell$ 軌道にある時の動径関数である。次に角部分は、

$$\sum (-1)^q \langle \ell_a m_a | C_q^{(k)} | \ell_c m_c \rangle \langle \ell_b m_b | C_{-q}^{(k)} | \ell_d m_d \rangle$$

となる。ここに a 軌道の $Y_{\ell m}$ を $\ell_a m_a$ であらわしている。また和は q に対してとったものである。ところで、Racah Algebra によれば、

$$\langle \ell_a m_a | C_q^{(k)} | \ell_c m_c \rangle = (-1)^k (\ell_c m_c, kq | \ell_a m_a) (\ell_a 0, k0 | \ell_c 0)$$

で与えられる。ここに、 $(_, _ | _)$ は Clebsch-Gordan (CG) 係数とよばれるものである。この係数の詳細については他の成書（たとえばローズ著、山内恭彦、森田正人訳「角運動量の基礎理論」みすず書房 1971 年初版）を参考にしていただきたい。ここで、大変面倒なことに本により CG 係数の定義が異なり、少し係数を変えたものに $3j$ 記号とか、Wigner 係数とかがあることである。ローズの書物には、CG 係数として

$$C(j_1 j_2 j_3 ; m_1 m_2 m_3)$$

が用いられているが、これと $(_, _ | _)$ との関係は次の通りである。

$$C(j_1 j_2 j_3 ; m_1 m_2 m_3) = (j_3 m_3 | j_2 m_2, j_1 m_1)$$

なお、

$$(j_1 m_1, j_2 m_2 | j_3 m_3) = (j_3 m_3 | j_2 m_2, j_1 m_1)$$

である。CG 係数は $m_1 + m_2 = m_3$ のときのみ 0 でない値を持つ。それゆえ $\langle \ell_a m_a | C_q^{(k)} | \ell_c m_c \rangle$ は、 $m_a - m_c = q$ の場合のみ 0 でない有限の値を持つ。同様に $m_d - m_b = q$ であり、この両方から $m_a + m_b = m_c + m_d$ の条件が得られる。また、 q の値は $m_d - m_b$ として一定に定められる。したがって q についての和はなくなり、角部分は

$$(-1)^{m_d - m_b} C^k(\ell_a m_a, \ell_c m_c) C^k(\ell_b m_b, \ell_d m_d)$$

で与えられることになる。ここに C^k は Gaunt 係数とよばれるもので、上述のように

$$C^k(\ell_a m_a, \ell_c m_c) = (-1)^k (\ell_c m_c, kq | \ell_a m_a) (\ell_a 0, k0 | \ell_c 0)$$

$$q = m_a - m_c$$

である。

スピニ関数については、 $\mu_a = \mu_c, \mu_b = \mu_d$ のときのみ値が 0 でなく、この場合には値は 1 となる。したがって結局、

$$\langle ab | 1/r_{12} | cd \rangle = \sum (-1)^{m_d - m_b} C^k(\ell_a m_a, \ell_c m_c) C^k(\ell_b m_b, \ell_d m_d) R^k(ab, cd)$$

が得られる。ここに和は k についてである。また $m_a + m_b = m_c + m_d$ であり $\mu_a = \mu_c, \mu_b = \mu_d$ が満たされねばならない。

CG 係数には次のような性質がある。一つは $(j_3 m_3 | j_2 m_2, j_1 m_1)$ において j_1, j_2, j_3 は三角形を作らなければならないというものである。たとえば、 $j_1 + j_2 \geq j_3 \geq j_1 - j_2$ である。さらに CG 係数の m_1, m_2, m_3 の符号をすべて変えると、もとの値に $(-1)^{j_1+j_2-j_3}$ を掛けたものとなる。 $m_1 = m_2 = m_3 = 0$ の場合には符号を変えて同じであるから $j_1 + j_2 - j_3$ は偶数でなければならない。 j_3 が整数の場合には $j_1 + j_2 + j_3$ もまた偶数である。上記の Gaunt の係数⁷⁾にこれを適用すると $\ell_a + k + \ell_c =$ 偶数 が得られ、これと三角形の規則から ℓ_a, ℓ_c が決まれば k の値が定まることになる。表 3 に ℓ_a, ℓ_c によってきまる k の値を示す。ただし、 $k=0$ を省略した。 $k=0$ に由来する項は一つの電子配置から導かれるすべてのレベルに対して同じ値を与える、レベル間のエネルギー差に影響をもたらさないからである。

表 3 k の値

ℓ	ℓ'	k
3	3	2, 4, 6
3	2	1, 3, 5
3	1	2, 4
3	0	3
2	2	2, 4
2	1	1, 3
2	0	2
1	1	2
1	0	1

次に $\ell_a, \ell_b \dots$ について考えてみる。ここでは常に一つの電子配置の中での相互作用を考えている。いま二つの電子の ℓ が等しい場合、 ℓ_c, ℓ_d もまたそれらに等しくなければならない。もし異なる ℓ 値をとれば電子配置が異なってしまうからである。次に $\ell_a \neq \ell_b$ の場合には二つの可能性がある。 $\ell_c = \ell_a, \ell_d = \ell_b$ と $\ell_c = \ell_b, \ell_d = \ell_a$ である。ところで動径関数 $P(r)$ は n, ℓ に依存し、 m に依らないから $R_k(ab, cd)$ もまた m には関係しない。したがって、上記の二つの可能性を考慮すると $R_k(ab, cd)$ は $R_k(ab, ab)$ と $R_k(ab, ba)$ の二つに限られる。ここで、

$$F_k(a, b) \equiv R_k(ab, ab)$$

$$G_k(a, b) \equiv R_k(ab, ba)$$

と記し、前者をクーロン積分、後者を交換積分と呼ぶ。 $F_k(a, b)$ 、 $G_k(a, b)$ にかかる角運動量部分の係数はそれぞれ $f^k(a, b)$ 、 $g^k(a, b)$ と書かれ、結局 v_0 の行列要素は、

$$\sum [f^k(a, b) F_k(a, b) - g^k(a, b) G_k(a, b)]$$

となる。和は表 3 で与えられた k の値に対してとる。

Gaunt 係数の計算は次節に詳説するが、実際に計算してみると分母に共通の因子を持つものが多くあらわれる。そのために Gaunt 係数に一定の値を掛けたものを用いる方が便利である。これを一般的に D_k であらわし、

$$f_k(a, b) \equiv f^k(a, b) \cdot D_k$$

$$F^k(a, b) \equiv \frac{F_k(a, b)}{D_k}$$

と記す。

g, G についても同様である。 $D_k(\ell, \ell')$ は表 4 のように与えられている(Condon & Shortley)。

なお、 $D_k(\ell, \ell') = D_k(\ell', \ell)$ である。 f_k, F^k などを用いると v_0 の行列要素は、

$$\sum (f_k F^k - g_k G^k)$$

で与えられる。いまでもないが $\ell_a = \ell_b$ の場合には g_k に相当するものは存在せず、 $f_k F^k$ であらわされ、その符号は負となる。

表 4 D_k の値

$D_1(s, p)$	3	$D_2(d, d)$	49
$D_2(s, d)$	5	$D_4(d, d)$	441
$D_3(s, f)$	7	$D_1(d, f)$	35
$D_2(p, p)$	25	$D_3(d, f)$	315
$D_1(p, d)$	15	$D_5(d, f)$	1524.6
$D_3(p, d)$	245	$D_2(f, f)$	225
$D_2(p, f)$	175	$D_4(f, f)$	1089
$D_4(p, f)$	189	$D_6(f, f)$	7361.64

2.2 f_k , g_k の計算

準備として、

$$\{\ell' m', k q | \ell m\} \equiv \{\ell' m', k q | \ell m\} \cdot \sqrt{\Delta(\ell' k \ell) \cdot (2\ell+1)}$$

で与えられる $\{\ell' m', k q | \ell m\}$ を作る。これは Normalized Wigner Coefficient と呼ばれるものと同じである。ここで、

$$\Delta(\ell' k \ell) = \frac{(\ell'+k-\ell)! (\ell'-k+\ell)! (-\ell'+k+\ell)!}{(\ell'+k+\ell+1)!}$$

である。 $\{\ell' m', k q | \ell m\}$ は m に依存するが、その他の項は m に依存しない。すると、

$$C^k(\ell m, \ell' m') = (-1)^k \{\ell' m', k q | \ell m\} \{\ell 0, k 0 | \ell' 0\} \Delta(\ell' k \ell) \sqrt{(2\ell+1)(2\ell'+1)}$$

となる。ここで、

$$h(\ell' k \ell) \equiv \{\ell 0, k 0 | \ell' 0\} \Delta(\ell' k \ell) \sqrt{(2\ell+1)(2\ell'+1)}$$

と置く。これは同じく m に依存しない値である。以下の取り扱いについてはケースを二つに分ける。

1) $\ell_a = \ell_c = \ell$, $\ell_b = \ell_d = \ell'$ の場合 ($\ell = \ell'$ を含む)

$$\begin{aligned} f^k &= (-1)^q C^k(\ell m_a, \ell m_c) C^k(\ell' m_b, \ell' m_d) \\ &= (-1)^q \{\ell m_c, k q | \ell m_a\} h(\ell k \ell) \{\ell' m_d, k \bar{q} | \ell' m_b\} h(\ell' k \ell') \end{aligned}$$

ここで、

$$\{\ell' m', k q | \ell m\} = (-1)^{k-q} \{\ell m, k \bar{q} | \ell' m'\}$$

の関係を用いると (\bar{q} は $-q$ の意味)、

$$f^k = (-1)^k \left[\{\ell m_a, k \bar{q} | \ell m_c\} h(\ell k \ell) \right] \left[\{\ell' m_d, k \bar{q} | \ell' m_b\} h(\ell' k \ell') \right]$$

となる。右辺の [] 内は二つとも同じものである。 ℓ と ℓ' が違っているだけである。したがってその一つだけを考えてみる。また、この場合には k はすべて偶数である。実際に $h(\ell k \ell)$ の値を求めてみると表5の通りとなる。

表5 $h(\ell k \ell)$ と D_k との関係

ℓ	k	ℓ	$h(\ell k \ell)^{-1}$	$\sqrt{D_k}$	$e(\ell k \ell)$
3	2	3	-45	15	-3
3	4	3	165	33	5
3	6	3	-85.8	85.8	-1
2	2	2	-21	7	-3
2	4	2	21	21	1
1	2	1	-5	5	-1

このように $h(\ell k \ell)^{-1}$ と $\sqrt{D_k}$ とのあいだには、ある係数だけの違いがある。これは $\{\ell m_a, k q | \ell' m'_b\}$ の値が一定の公倍数を持つ場合があり、それを D_k に含めているからである。ここではその公倍数を $e(\ell k \ell)$ であらわす。すなわち、

$$h(\ell k \ell)^{-1} = \sqrt{D_k} \cdot e(\ell k \ell)$$

とする。 $f_k = f^k D_k$ の関係から

$$f_k = \frac{\{\ell m_a, k \bar{q} | \ell m_c\}}{e(\ell k \ell)} \cdot \frac{\{\ell' m_d, k \bar{q} | \ell' m_b\}}{e(\ell' k \ell')}$$

が得られる。なお、これにかかるスレーター積分は $F^k(\ell \ell')$ である。

2) $\ell_a = \ell_d = \ell$, $\ell_b = \ell_c = \ell'$ の場合

前の場合と同じく、

$$g^k = (-1)^k \{\ell m_a, k \bar{q} | \ell' m_c\} \{\ell' m_d, k \bar{q} | \ell' m_b\} h(\ell' k \ell) h(\ell k \ell')$$

であるが、 $\{\quad\}$ は共に同じ $\ell \ell'$ の対を持っている。それ故ここでは二つの項を分離せずに考える。

$$(-1)^k h(\ell' k \ell) h(\ell k \ell') = \{\ell 0, k 0 | \ell' 0\}^2 (-1)^{2k} \Delta(\ell' k \ell)^2 (2\ell+1)(2\ell'+1)$$

となるが、この値を求める表 6 となる。

表 6 $h(\ell k \ell')$ と $\sqrt{D_k}$ との関係

ℓ	k	ℓ'	$(-1)^k [h(\ell' k \ell) \cdot h(\ell k \ell')]^{-1}$	D_k	$e(\ell k \ell')$
3	1	2	35	35.	1
3	3	2	315.9	315	3
3	5	2	1524.6	1524.6	1
3	2	1	175/3	175	$1/\sqrt{3}$
3	4	1	189	189	1
2	1	1	15	15	1
2	3	1	245/3	245	$1/\sqrt{3}$
1	1	0	3	3	1
2	2	0	5	5	1
3	3	0	7	7	1

ここでも前回同様 $h(\ell k \ell') \cdot h(\ell' k \ell)$ と D_k との間に若干の違いが見られる。これを考慮して、

$$g_k = \frac{\{\ell m_a, k \bar{q} | \ell' m_c\}}{e(\ell k \ell')} \frac{\{\ell' m_d, k \bar{q} | \ell' m_b\}}{e(\ell' k \ell')}$$

が得られる。これにかかる交換積分は $G^k(\ell \ell')$ である。

以上のように、 f_k, g_k とともに

$$\frac{\{\ell m, kq | \ell' m'\}}{e(\ell k \ell')}$$

を求めればよい。表5、表6に掲げる $\ell k \ell'$ についてこの値を計算すると表7(巻末)となる。この表では先ず、 $\ell k \ell'$ を与える。次に $m q m'$ を与える。ここで、 $m+q=m'$ であり、また

$$\{\ell \bar{m}, k \bar{q} | \ell' \bar{m}'\} = \{\ell m, kq | \ell' m'\}$$

である。 $\{\quad\}$ の値は2列に分けられている。 $\{\quad\}$ の値を $a\sqrt{b}$ とすると最初の列は a を、次の列は b を記している。最後にこれを $e(\ell k \ell')$ で除した値を求めているが、ここではその数をそのまま記さず、その数の自乗にもとの符号をつけたものを記している。これはすべて整数となっている。たとえば、-18は $-\sqrt{18}$ をあらわす。なお、表7には $\ell \geq \ell'$ の場合のみを掲げたが、常にこのようにとれば表7に与えられているもので十分である。この意味で電子配置を指定する時、必ず ℓ の大きいものから小さいものへ順に書くことにする。たとえば f³d¹⁰s¹ のようにである。

表8(巻末)は表7を行列の形に書いたものである。 m' の値は上から下へ行の順に 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3 であり、 m の値は左から右へ列の順に -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3 である。 q の値は $m'-m$ で与えられるので特に指定する必要はない。コードの中ではこの表は KP(I,K) で与えられる。I は左上から行に沿って順次下ってゆき、右下に至る通し番号で、1 から 49 の値をとる。K は $\ell k \ell'$ の組を与える通し番号で、表8で与えられた順となっており、1 から 13 の値をとる。

2.3 ミクロ状態間の電子間反発

ここでは、一つの電子配置が与えられた時、ミクロ状態間の電子間反発の行列要素を求める。前節までに述べたように、電子間反発は、2電子間の相互作用であり、2電子にのみ関係する。したがって、たった1個の電子から成る場合には電子間反発は存在しない。N個の電子から成る場合には $N(N-1)/2$ 組の電子間反発が考えられる。いま一つのミクロ状態 (a, b, c, \dots) の各電子の磁気量子数、スピントン量子数を m_a, μ_a, \dots であらわし、別のミクロ状態の軌道を m'_a, μ'_a, \dots であらわすこととする。この二つのミクロ状態間の行列要素が 0 でないためには、

$$m_a + m_b + m_c + \dots = m'_a + m'_b + m'_c + \dots$$

$$\mu_a + \mu_b + \mu_c + \dots = \mu'_a + \mu'_b + \mu'_c + \dots$$

でなければならない。 $M_t = \sum m$, $M_s = \sum \mu$ と記すと、 M_t 及び M_s が共に等しいミクロ状態間にのみ電子間反発があることになる。これが Russell-Saunders 結合といわれるものである。そこで、 M_t 、 M_s が同じ値を持つミクロ状態のみを数え上げ、先ずその集合をつくる。次にこの集合について電子間反発の行列要素を求めるのであるが、それには対角要素と非対角要素とに分けるのが便利である。

1) 対角要素

二つの電子 a, b についての $\{\ell m, kq | \ell' m'\}/e(\ell k \ell')$ を簡略化し、 $(aa'), (bb')$ と記すことにすると、 a, b 間の $f_k F^k$ は $(aa')(bb') F^k(\ell \ell')$ 、 $g_k G^k$ は $(ab')(a'b) G^k(\ell \ell')$ と書け

る。対角要素の場合には $a' = a, b' = b$ であるから

$$f_k F^k = (aa)(bb) F^k(\ell\ell')$$

$$g_k G^k = (ab)^2 G^k(\ell\ell')$$

である。ただ、 $\ell = \ell'$ の場合には、 $G^k = F^k$ であるから、この時には $F^k(\ell\ell)$ とする。これを一つの電子配置のすべての2電子の組みについて求めればよい。例として f^2d をとり、 f 電子を a, b, c であらわすと、対角要素は次のように書くことができる。

$$(aa)(bb)F(f f) + (aa)(cc)F(f f) + (aa)(dd)F(f d) \\ + (bb)(cc)F(f f) + (bb)(dd)F(f d) + (cc)(dd)F(f d) \\ - (ab)^2 F(f f) - (ac)^2 F(f f) - (ad)^2 G(f d) \\ - (bc)^2 F(f f) - (bd)^2 G(f d) - (cd)^2 G(f d)$$

ここで F, G は k を省略したが、可能な k についての和をとる。すなわち $F(f f)$ については $k = 2, 4, 6$ を $F(f d)$ については $k = 2, 4$ 、 $G(f d)$ については $k = 1, 3, 5$ をとるわけである。項の数は 33 個となる。ここで述べておかなければならぬのは $F^k(f d)$ のような場合である。上の例では f_k は $(aa)(dd)$ のようになっており、 (aa) では $k = 2, 4, 6$ を取ることができる。一方 (dd) では $k = 2, 4$ である。両方に共通するのは $k = 2, 4$ であり、これにカップルされる $F^k(f d)$ は $F^2(f d)$ 及び $F^4(f d)$ である。なお、これらの場合の D_k の値は

$$D_k(d, f) = \sqrt{D_k(d, d) \cdot D_k(f, f)}$$

で与えられる。

f, d, p, s の電子の組み合わせでできるスレーター積分を列挙すると表9となる。 F, G とともに 10 個づつである。コードでは表9の順番に BF(I)、BG(I) と記している。

表9 スレーター積分の種類

I	F	G
1	$F^2(f f)$	$G^1(f d)$
2	$F^4(f f)$	$G^3(f d)$
3	$F^6(f f)$	$G^5(f d)$
4	$F^2(f d)$	$G^2(f p)$
5	$F^4(f d)$	$G^4(f p)$
6	$F^2(dd)$	$G^1(dp)$
7	$F^4(dd)$	$G^3(dp)$
8	$F^2(f p)$	$G^3(fs)$
9	$F^2(dp)$	$G^2(ds)$
10	$F^2(pp)$	$G^1(ps)$

2) 非対角要素

電子間反発の行列要素が0でないのは、二つのミクロ状態間で先ず M_ℓ, M_s が共に等しいことであり、次に2個の電子のみが異なった軌道にあることである。最初にこの二つの検定を行い、該当する2個の軌道を探し出す。これを a, b と記すと、前節で述べたように

$$f_k F^k = (aa')(b'b) F^k(\ell\ell')$$

$$g_k G^k = (ab')(a'b) G^k(\ell\ell')$$

である。もちろん f_k では $\mu_a = \mu_a'$, $\mu_b = \mu_b'$ が、 g_k では $\mu_a = \mu_b'$, $\mu_b = \mu_a'$ が成り立たなければならない。 F^k, G^k の種類は電子 a, b が持つ方位量子数 ℓ, ℓ' によって決められている。 $(aa')(ab') \dots$ などの値は表8で与えられる。なお、表8には s 電子の関与する f_k, g_k は与えられていないが、これは $f_k = 0, g_k = 1$ に限られているからであり、特に表を必要としないからである。すなわち、 $F(fs)$ などは必要ではなく、また $G^3(fs), G^2(ds), G^1(ps)$ にかかる係数はすべて1である。結局、非対角要素については、軌道を異にする一組の2電子についてのみの

$$f_k F^k - g_k G^k$$

で与えられる。必要に応じて k についての和をとらねばならぬことはいうまでもない。また、 $\ell = \ell'$ の場合には G^k の代りに F^k と記されることも前述の通りである。

2.4 スピン軌道相互作用 V_1

スピン軌道相互作用はここでは1電子内でのもののみを考えているから、

$$v_1 = \xi(r) \cdot \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$$

であらわされる。この行列要素は動径部分と角運動量部分に分けられ、動径部分は

$$\zeta_\ell = \int P_\ell(r) \xi(r) P_\ell(r) dr$$

であるが、ふつうこれは計算されることなく、パラメーターとして扱われる。角運動量部分は

$$\langle m_\ell m_s | \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} | m'_\ell m'_s \rangle$$

である。この行列要素は $m_\ell + m_s = m'_\ell + m'_s$ の場合のみ0でない。その値は対角要素、すなわち $m_\ell = m'_\ell, m_s = m'_s$ の時には $m_\ell m_s$ である。また、非対角要素に対しては $m'_s = m_s \pm 1$ 、逆に言えば $m'_\ell = m_\ell \mp 1$ の場合のみ0でなく、その値は、 $m = m_\ell + m_s$ とするとき

$$\frac{1}{2} \sqrt{(\ell - m + 1/2)(\ell + m + 1/2)}$$

であるこれは m_ℓ, m_s を共に符号を変えたときにも同じ値を保つ。したがって $2m_\ell m_s$ を一つの変数として採用すると、 m_ℓ, m_s の両方を考える必要はなく、上記の値は表10のように与えられ、計算に便利である。ただし、表10に掲げられている数値を A とすれば上記の値は $\sqrt{A/2}$ である。またこれに掛かる動径部分のパラメーターは ℓ によって異なり、 $\zeta_f, \zeta_d, \zeta_p$ と記す。

ところで、非対角要素では当該電子について $m = m_\ell + m_s$ が保存され、他の電子についてはすべて軌道が同じでなければならないから、すべての電子についての m の和、すなわち $M = \sum m$ をとると、この値が保存されなければならない。

$$M = M_\ell + M_s$$

であるが、これは軌道角運動量とスピン角運動量とを合成した \mathbf{J} の射影にはかならない。すなわ

ち、スピン軌道相互作用が入ってくると、 L 及び S はすでによい量子数ではなく、 J のみがよい量子数となる。

表 10 スピン軌道相互作用の非対角行列要素

$2m_\ell m_s$	$\ell = 3$	$\ell = 2$	$\ell = 1$
3	0	0	0
2	3	0	0
1	5	2	0
0	6	3	1
-1	6	3	1
-2	5	2	0
-3	3	0	0

M_ℓ と M_s とがたとえば図1のようなミクロ状態の集合を持っているとき、 M が一定のものの集合は M_ℓ と M_s が一定の値を持つブロックを斜めに集めたものとなる。しかも $M_L' = M_L \pm 1$ のときにのみ行列要素は0でないから、スピン軌道相互作用は隣り合うブロックの間でのみ（対角要素を除けば）関係し合うのである。なお、対角要素を除けば、一つの非対角要素が同時に v_0 および v_1 を含むことはない。

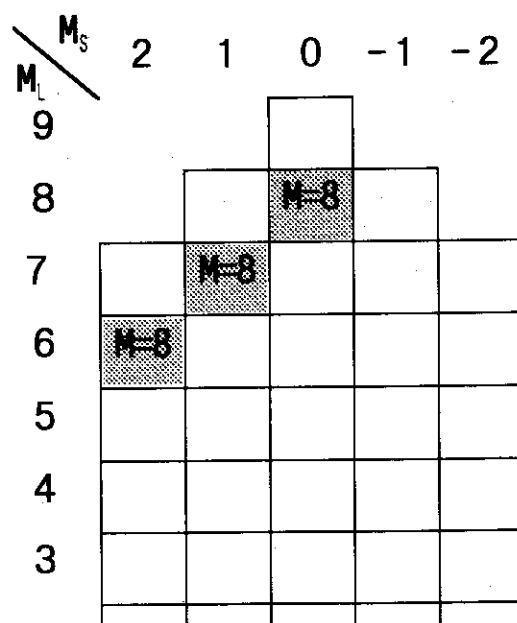


図1 ミクロ状態の集合ブロックの例

本コードでは v_0 および v_1 の対角要素の計算を共にサブルーチン CODI で、非対角要素の計算を COND 及び SOND でそれぞれ行っている。

2.5 結晶場 V_2

結晶または錯体において、考える一つの原子をとり囲む原子は、正八面体、正四面体、あるいは立方体の頂点の位置を占めることが多いので、ここではこのような結晶場だけを取り上げる。これらの結晶場は、4回対称を持っており、また4回対称によって特徴づけられる。ここでは先ず正八面体対称の場合について考察する。4回対称の結晶場で実際に有効なのは4次の結晶場と6次の結晶場であり、そのポテンシャルは正八面体構造（6配位）に対して次のように与えられる。

$$V_4 = \left[\frac{7}{2} C_0^4 + \frac{\sqrt{70}}{4} (C_4^4 + C_{-4}^4) \right] \frac{e^2 Z r^{-4}}{a^5}$$

$$V_6 = \left[\frac{3}{4} C_0^6 - \frac{3\sqrt{14}}{8} (C_4^6 + C_{-4}^6) \right] \frac{e^2 Z r^{-6}}{a^7}$$

このポテンシャルはすでに動径部分が積分されているもので、 $e^2 Z r^{-4}/a^5$ 及び $e^2 Z r^{-6}/a^7$ はともにパラメーターとして取り扱われる。これをそれぞれ B_4, B_6 であらわすことにする。なお、

$$C_q^k = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_k^q$$

である。 V_4 は d 電子及び f 電子にはたらくが、 V_6 は f 電子にはたらくのみである。p 電子にはともに作用しない。

行列要素は $\langle Y_\ell^a | V_k | Y_\ell^b \rangle$ を計算すれば求められる。ここで、二つのミクロ状態は共にすべてスピンが同じでなければならず、 m_ℓ についても多くとも 1 電子が異なっているだけでなければならない。これは原子内の各電子がそれぞれ独立に結晶場と作用するからである。

$\langle Y_\ell^a | Y_k^q | Y_\ell^b \rangle$ の値は表 11 に掲げる通りである。これを V_4, V_6 の式に代入すると表 11 の最右列に記す値となるが、これが行列要素の値である。4次の結晶場ではこの値に B_4 が、6次では B_6 が掛けられる。

d 電子の場合、

$$D_q = \frac{B_4}{6}$$

と置けば、行列要素の値は D_q を係数として、1, -4, 6, 5 となる。これはしばしば用いられている表示である。f 電子の場合も 4 次の場合には 7/66 を、6 次の場合には -5/572 を係数として外に出すと、その値はそれぞれ 3, -7, 1, 6, $\sqrt{15}$, 5 及び 1, -6, 15, -20, -7 $\sqrt{15}$, 42 と簡単な数値で与えられる。したがつた、d 電子に対しては B_4 の代りに D_q を、f 電子に対しては

$$B_4' = 7/66 \cdot B_4$$

$$B_6' = -5/572 \cdot B_6$$

を用いるのが便利である。

正四面体配位及び立方体配位ではさらに係数が変わる。八面体配位を含めて B_4' , B_6' に相当する係数を求める表 12 となる。

表 11 結晶場の行列要素

$\langle Y_\ell^a Y_k^q Y_\ell^b \rangle$	積分の値	結晶場の値
$Y_2^2 Y_4^0 Y_2^2$	$1/14\sqrt{\pi}$	$1/6$
$Y_2^1 Y_4^0 Y_2^1$	$-2/7\sqrt{\pi}$	$-4/6$
$Y_2^0 Y_4^0 Y_2^0$	$3/7\sqrt{\pi}$	$6/6$
$Y_2^2 (Y_4^4 + Y_4^{-4}) Y_2^{-2}$	$\sqrt{5}/\sqrt{14\pi}$	$5/6$
$Y_3^3 Y_4^0 Y_3^3$	$3/22\sqrt{\pi}$	$7/21$
$Y_3^2 Y_4^0 Y_3^2$	$-7/22\sqrt{\pi}$	$-49/66$
$Y_3^1 Y_4^0 Y_3^1$	$1/22\sqrt{\pi}$	$7/66$
$Y_3^0 Y_4^0 Y_3^0$	$6/22\sqrt{\pi}$	$7/11$
$Y_3^3 (Y_4^4 + Y_4^{-4}) Y_3^{-1}$	$\sqrt{42}/22\sqrt{\pi}$	$7\sqrt{15}/66$
$Y_3^2 (Y_4^4 + Y_4^{-4}) Y_3^{-2}$	$\sqrt{70}/22\sqrt{\pi}$	$35/66$
$Y_3^3 Y_6^0 Y_3^3$	$-5\sqrt{13}/858\sqrt{\pi}$	$-5/572$
$Y_3^2 Y_6^0 Y_3^2$	$5\sqrt{13}/143\sqrt{\pi}$	$15/286$
$Y_3^1 Y_6^0 Y_3^1$	$-25\sqrt{13}/286\sqrt{\pi}$	$-75/572$
$Y_3^0 Y_6^0 Y_3^0$	$50\sqrt{13}/429\sqrt{\pi}$	$25/143$
$Y_3^3 (Y_6^4 + Y_6^{-4}) Y_3^{-1}$	$-\sqrt{65 \cdot 210}/858\sqrt{\pi}$	$35\sqrt{15}/572$
$Y_3^2 (Y_6^4 + Y_6^{-4}) Y_3^{-2}$	$5\sqrt{182}/143\sqrt{\pi}$	$-105/286$

表 12 B_4' , B_6' の係数

配位	$d(B_4)$	$f(B_4)$	$f(B_6)$
八面体	$1/6$	$7/66$	$-5/572$
四面体	$-2/27$	$-14/297$	$-40/143 \cdot 27$
立方体	$-4/27$	$-28/297$	$-80/143 \cdot 27$

表 11 から知られるように、非対角要素では一つの電子について、 m_ℓ の値が 4だけ違ったときのみ 0 でない値を持つ。その他の電子については m_ℓ はすべて同じでなければならないから、この場合にはミクロ状態間に $M_\ell' = M_\ell \pm 4$, $M_s' = M_s$ が成り立つ。対角要素の計算はサブルーチン FODI で、非対角要素は FOND で行っている。

2.6 J 値の求め方

行列を対角化して固有ベクトルを求めるとき、これからその固有状態の J 値を得ることができる。行列要素の計算法そのものではないが、似たところがあるのでこの章の中で記すことにする。

ベースとなるミクロ状態を ϕ_i 、固有ベクトルを a_i とすると、一つの固有状態は

$$\psi = \sum a_i \phi_i$$

であらわされる。J の固有値は

$$\langle \psi | \mathbf{J}^2 | \psi \rangle$$

で求められ、その値は $J(J+1)$ である。したがって、

$$\langle \psi | \mathbf{J}^2 | \psi \rangle = \left\langle \sum a_i \phi_i \right| \mathbf{J}^2 \left| \sum a_i \phi_i \right\rangle = \sum a_i J_{ij} a_j$$

となる。ここに $J_{ij} = \langle \phi_i | \mathbf{J}^2 | \phi_j \rangle$ である。したがって J 値を求める問題は J_{ij} を計算する問題に帰着する。

$$\mathbf{J}^2 = \mathbf{L}^2 + \mathbf{S}^2 + 2\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$$

であり、

$$\begin{aligned} \mathbf{L}^2 &= (\ell_1 + \ell_2 + \dots)^2 \\ &= \ell_1^2 + 2\ell_1\ell_2 + \ell_2^2 + 2\ell_1\ell_3 + \dots \end{aligned}$$

である。ここに、 ℓ_1, ℓ_2, \dots は各電子についての軌道角運動量をあらわすベクトルである。

$\ell_i^2, \ell_i \cdot \ell_j$ はさらに

$$\begin{aligned} \ell^2 &= \ell_+ \ell_- + \ell_z^2 \\ 2\ell_i \cdot \ell_j &= \ell_{+i} \ell_{-j} + \ell_{-i} \ell_{+j} + 2\ell_{zi} \ell_{-zj} \end{aligned}$$

となる。ここに

$$\ell_+ = \ell_x + i\ell_y, \quad \ell_- = \ell_x - i\ell_y$$

である。同じことが \mathbf{S}^2 及び $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ の項に対しても成り立ち、 \mathbf{J}^2 は多数の項の和となり、この計算は極めて面倒なものに見える。しかしその一つ一つの項はすべて 2 個のオペレーターの積であり、このことはたかだか 2 個の電子にしか作用しないことを意味する。それ故、ミクロ状態の対の中から 2 個を越える電子の軌道が異なっているものを除き、残ったものについて各項を作用させればよい。 \mathbf{J}^2 の各項は $\ell^2, \ell_z^2, \ell_+ \ell_-, s^2, s_z^2, \ell_z s_z, \ell_+ s_-$ などの項を含む。これらの行列要素は以下のようになる。

$$\begin{aligned}
 \langle \ell, m_\ell | \ell^2 | \ell, m_\ell \rangle &= \ell(\ell+1) \\
 \langle \ell, m_\ell | \ell_z | \ell, m_\ell \rangle &= m_\ell \\
 \langle \ell, m_\ell | \ell_{\pm} | \ell, m_\ell \rangle &= \sqrt{(\ell+m_\ell)(\ell+m_\ell+1)} \\
 \langle s, m_s | s^2 | s, m_s \rangle &= s(s+1) = 3/4 \\
 \langle s, m_s | s_z | s, m_s \rangle &= m_s \\
 \left\langle s, -\frac{1}{2} | s_+ | s, \frac{1}{2} \right\rangle &= 1 \\
 \left\langle s, \frac{1}{2} | s_- | s, -\frac{1}{2} \right\rangle &= 1
 \end{aligned}$$

対角要素の場合は各電子について ℓ^2, s^2 の固有値を、各電子対について $\ell_{zi}\ell_{zj}, s_{zi}s_{zj}, \ell_{zi}s_{zj}$ を求める。 $\ell_{+i}\ell_{-j}$ 及び $s_{+i}s_{-j}$ は同じ ℓ を持つ電子殻の中でのみ 0 でない値を持つ。それが 1 個の場合にはこれは作用しない。したがって $\ell_{+i}s_{-j}$ は作用しない。

非対角要素の場合には、電子間反発の非対角要素を求めるのと同じようにして、まず二つのミクロ状態間で 2 電子の軌道だけが異なるものを選びだし、逆にこれらに適合する $\ell_+\ell_-, \ell_+s_-, s_+s_-$ などのオペレータを見つけ出す。一つのペアに対しては、特別の場合を除いては一つのオペレータが対応している。

特別な場合とは、たとえば $\begin{pmatrix} + & + & - \\ 3 & 2 & 2 \end{pmatrix}$ と $\begin{pmatrix} + & - & - \\ 3 & 3 & 2 \end{pmatrix}$ のようなミクロ状態のペアの場合である。ここに数字は m_ℓ の値を、その上の符号はスピンが正か負かを示す。この場合 ℓ_+s_- がともに 2 番目の電子にはたらくと $\begin{pmatrix} + & - & - \\ 3 & 2 & 2 \end{pmatrix}$ は $\begin{pmatrix} + & + & + \\ 3 & 3 & 2 \end{pmatrix}$ となる。すなわちこの二つのミクロ状態は ℓ_+s_- で結ばれる。次に ℓ_+ が 2 番目の電子に、 s_- が 1 番目の電子にはたらくと $\begin{pmatrix} + & + & - \\ 3 & 2 & 2 \end{pmatrix}$ は $\begin{pmatrix} - & + & - \\ 3 & 3 & 2 \end{pmatrix}$ となり、やはり同じミクロ状態を作る。 ℓ_+ が 3 番目に、 s_- が 2 番目にはたらくと $\begin{pmatrix} + & - & - \\ 3 & 2 & 3 \end{pmatrix}$ となり、またも同じ結果を得る。

この場合は一つの状態変化に対して三つのオペレーターが対応することになる。このような場合には特別の注意を必要とする。これが起こるのは、一つのミクロ状態の中に m_ℓ が同じでスピンが異なる軌道を含む時である。たとえばこの場合だと、 ℓ_+ と s_- がともにはたらく 2 番目の電子は $\begin{smallmatrix} + \\ 2 \end{smallmatrix}$ であり、これが $\begin{smallmatrix} - \\ 3 \end{smallmatrix}$ にかわるわけであるが、始めのミクロ状態には $\begin{smallmatrix} + \\ 2 \end{smallmatrix}$ とスピンを逆にする $\begin{smallmatrix} - \\ 2 \end{smallmatrix}$ があり、とのミクロ状態には $\begin{smallmatrix} - \\ 3 \end{smallmatrix}$ と逆の $\begin{smallmatrix} + \\ 3 \end{smallmatrix}$ がある。

詳細を省くが、このようにして J 値が求められるわけであるが、その途中で L^2 及び S^2 の行列要素を計算しており、これから L の値、 S の値も求められる。しかしこれらはスピン軌道相互作用の存在するときには良い量子数ではないので、整数または半整数を与えない。いわば平均の値が得られるだけである。ただスピン軌道相互作用を非常に小さくした場合には Russell-Saunders 項としてその L 及び S が求められる。本コードではサブルーチン SLDI で対角要素を、SLDN で非対角要素を計算し、 J_{ij}, L_{ij}, S_{ij} を求めている。

3. 遷移確率の計算

3.1 遷移確率

電気双極子輻射に対する自発放出速度は

$$\frac{8\pi k^3}{3h} \left| \langle \psi' | Q_m^{(1)} | \psi \rangle \right|^2$$

で与えられる。ここに

$$k = 2\pi/\lambda$$

$$Q_m^{(1)} = \sum er(j) C_m^{(1)}(j)$$

である。 j は電子の番号をあらわし、和は j に対してとっている。光が Z 方向に直線偏光しているとしても一般性は失われないし、また遷移する電子を主体に考えると、 $Q_m^{(1)}$ の代りに単に $erC_0^{(1)}$ をとればよい。ここに $r, C_0^{(1)}$ は遷移する電子についての変数である。 $\langle \psi' | r C_0^{(1)} | \psi \rangle$ は

動径部分と角運動量部分との積となり、動径部分は

$$I(n\ell, n'\ell') = \int P_{n\ell} P_{n'\ell'} r dr$$

となり、角運動量部分は

$$\sqrt{\frac{4\pi}{3}} \int Y_{\ell'}^{-m} Y_1^0 Y_\ell^m \sin\theta d\theta d\phi$$

で与えられる。この積分は $\ell' = \ell \pm 1$ のときのみ 0 でない。そこでこの積分の値を求めてみると、表 13 となる。

表 13 $\langle Y_{\ell'}^{-m} Y_1^0 Y_\ell^m \rangle$ の値

$Y_3^{-2} Y_1^0 Y_2^2$	$\sqrt{3/4\pi} \cdot \sqrt{5/35}$
$Y_3^{-1} Y_1^0 Y_2^1$	$-\sqrt{3/4\pi} \cdot \sqrt{8/35}$
$Y_3^0 Y_1^0 Y_2^0$	$\sqrt{3/4\pi} \cdot \sqrt{9/35}$
$Y_2^{-1} Y_1^0 Y_1^{-1}$	$-\sqrt{2/4\pi} \cdot \sqrt{3/10}$
$Y_2^0 Y_1^0 Y_1^0$	$\sqrt{2/4\pi} \cdot \sqrt{4/10}$
$Y_1^0 Y_1^0 Y_0^0$	$\sqrt{1/4\pi} \cdot 1$

表 13 の値は二つの積であらわされており、前者は一般的に

$$\sqrt{\ell_{>}/4\pi}$$

と記される。ここに $\ell_{>}$ は ℓ と ℓ' のうち大きい方である。符号についてはいずれ平方をとるのであるからここでは詳細に立ち入らない。後者はその平方を m についての和をとると 1 になる。たとえば、f-d 遷移に対しては $5+8+9+8+5=35$ である。上記の値に $\sqrt{4\pi/3}$ を乗ずると、結局自発放出速度は

$$\frac{8\pi k^3 e^2}{3h} \left[I(n\ell, n'\ell') \cdot \sqrt{\ell_{>}} \cdot \sqrt{1/3} \cdot t(\ell m) \right]^2$$

となる。ここに $t(\ell m)$ は $\sqrt{5/35}$, $\sqrt{8/35}$ … などの値である。 $I(n\ell, n'\ell')$ の代りに $g(n\ell, n'\ell')$ が用いられており、その関係は

$$g(n\ell, n'\ell') = (-1)^{\ell-\ell'} \sqrt{\ell} \cdot I(n\ell, n'\ell')$$

である。ここでは $g(n\ell, n'\ell')$ を用いることとする。この値は別に計算するなり、あるいはパラメータとして与えられねばならない。本コードでは動径部分の積分を行わないからである。残るのは $\sqrt{1/3}$ 、平方すれば $1/3$ であるが、以下の計算を行った後にまとめて 3 で割ることにする。

ところで、一つの固有状態は多くのミクロ状態の混合であり、

$$\psi = \sum a_i \phi_i$$

であらわされる。したがって上式の [] 内の $t(\ell m)$ は

$$\left\langle \sum a_i \phi_i \left| \sum b_j \psi_j \right. \right\rangle \cdot t(\ell m)$$

と書き換えねばならない。これは一つの固有状態 A ともう一つの固有状態 B との間でミクロ状態が一致したもののみが 0 でない値を与えることを意味する。ただし、A と B とでは 1 電子について ℓ が異なっている。しかしその m は同じでなければならない。その意味でのミクロ状態の一一致である。すなわち、A と B とのミクロ状態が一致するもののみを選別し、これを ϕ_i, ψ_j としたときその係数の積 $a_i b_j t(\ell m)$ を計算し、それらを加え合わせればよい。

ミクロ状態の選別には、遷移前後でその電子が他の殻と独立した ℓ を持っている時には非常に簡単である。たとえば $f^3d \rightarrow f^3p$ であれば遷移前に d は 1 個であり、遷移後も p は 1 個である。f³については変化がないので $d \rightarrow p$ で m が同じであるようなミクロ状態の対を選べばよい。すなわち、4 個の電子についていずれも m が同じである対だけを取り出せばよい。しかしたとえば $s^2 \leftrightarrow ps$ のように二つの s 電子が p 電子に遷移できる場合、あるいは逆に p 電子が二つの s 電子に移れる場合は複雑となる。 $s s \leftrightarrow p s, p s$ の二つの場合が可能となり、 s^2 の一つのミクロ状態は ps では二つのミクロ状態に対応するからである。さらに $f^3d^2 \leftrightarrow f^4d$ のようになると複雑さは増す。このようなミクロ状態の対の選別はサブルーチン COVEC で行われる。

3.2 Wigner-Eckart の定理

本コードでの計算法では、一つの固有状態は一つの M_J 値をもつミクロ状態の混合であり、上に得られた遷移確率は (J, M_J) の一つの固有状態から (J', M_J) への遷移に対応している。これは M_J の値に依存する。そのため可能なすべての M_J の値に対して遷移確率をもとめなければならないようにみえるが、Wigner-Eckart の定理を用いると、一つの M_J 値に対する遷移確率から M_J に依存しない遷移確率が簡単に得られる。この定理は

$$\langle JM | T_q^{(k)} | J'M' \rangle = (J'M' k q | JM) \langle J | T_q^{(k)} | J' \rangle / \sqrt{2J+1}$$

で記される。電気双極子輻射の場合、 $T_q^{(k)} = C_0^{(1)}$ であったから、 $k = 1, q = 0$ である。上記で求まるのはこの式の左辺である。これから右辺の $\langle J | C_0^{(1)} | J' \rangle$ が求められるわけで、その係数も簡単に得られる。 $J' \rightarrow J$ の遷移とすると、 $J = J'$, $J' \pm 1$ に限られる。このとき CG 係数 $(J'M10 | JM) / \sqrt{2J+1}$ の逆数の平方は

$$J = J' \quad \text{のとき} \quad J(J+1)(2J+1)/M^2$$

$$\begin{array}{ll} J = J' - 1 \text{ のとき} & J(2J-1)(2J+1)/(J^2 - M^2) \\ J = J' + 1 \text{ のとき} & (J+1)(2J+1)(2J+3) / [(J+1)^2 - M^2] \end{array}$$

となる。すなわち、 $M=M_J$ のところで得られた遷移確率に J の値に応じてこの数値を乗すればよい。さらに $1/3$ という係数が残っていたので、これもここに含めることにする。最終的に得られたこの値を遷移確率と呼び、これを S であらわすと、自発放出速度は

$$8\pi k^3 e^2 / 3h \cdot g^2(n\ell, n'\ell') \cdot S$$

となる。本コードはこの S の計算を行い、出力する。

3.3 イオン化への応用

一つの電子配置を持つ原子またはイオンから一つの電子が取り除かれる、いわゆるイオン化を次のように考える。イオン化された状態はもとの電子配置とほとんど同じで、ただ離脱した電子は主量子数が非常に大きく、その電子と残っている電子との間には相互作用はないとするのである。たとえば、 $f^3 d \rightarrow f^3$ は $f^3 d \rightarrow f^2 d'$ と考え、 d' は d と主量子数が異なり、 $F(fd)$ や $G(fd)$ が 0 に近いとする。 $f^3 \rightarrow f^2$ においても $f^3 \rightarrow f^2 f'$ と考え、 f は非常に大きい主量子数を持つものとする。そして f^2 と f との間には電子間反発がないとするのである。3.1 で述べた遷移確率の場合と同様に、イオン化前のミクロ状態 A とイオン化後のミクロ状態 B とが一致した時にのみイオン化が起こると考える。 $t(\ell m)$ に相当するものは常に 1 である。このようにイオン化は電気双極子輻射遷移とほぼ同様に処理することができる。遷移の場合にはその前後で一つの電子について $\ell \rightarrow \ell \pm 1$ の変化が起こり、それに応じて $t(\ell m)$ の係数が必要になるが、イオン化の場合には ℓ の変化が起らず、 $t(\ell m)$ は常に 1 である点が異なっている。イオン化の場合も本コードではサブルーチン COVEC でミクロ状態の対応ないし選別が行われる。なおイオン化の場合は、一つの状態（固有値）からイオン化する確率をすべて加え合わせたものは M_J にかかわらず 1 となる。Wigner-Eckart の定理を用いる必要がない。

4. コードの構成

本コードの主な構成は次の通りである。

- (1) 行列要素を計算するためのパラメーターの設定
- (2) ミクロ状態の選別
- (3) 行列要素の計算
- (4) 行列の対角化
- (5) J 値の計算
- (6) 固有値及び固有ベクトルの出力
- (7) 遷移確率の計算

以下この順に概要を述べる。

4.1 パラメーターの設定

表9に示したように、スレーター積分は20種類ある。その上 ζ_f , ζ_d , ζ_p の三つのパラメーターが加わる。先ずこの23個のパラメーターの値を設定しなければならない。もちろん考える電子配置が含む電子に関するパラメーターだけでよく、たとえば fN 配置では3個の F^k と ζ_f の4個で十分である。コードは関係のないパラメーターは無関係であるようにできており、それらを気にすることはない。23個のパラメーターの設定については三つの方法が可能である。一つはキーからの入力である。二つ目はファイルからの入力である。三番目はコードに内蔵したもののが使用である。これには2種類あり、一つは GERKEN が3価のランタニド及びアクチニドのイオンに使用したもので^{8) 9)} いずれも fN の電子配置を持つ。これには原子番号 59-70 及び 91-101 に対して適用される。もう一つはアクチニド原子に対してのもので原子番号 89-103 のどの電子配置に対しても適用される。いずれも原子番号を入力すればパラメーターが設定される。これらの F^k と ζ_F の値は巻末の付表に記す。

結晶場を考える時にはさらに環境とパラメーターとの設定が必要となる。ここではその環境として正八面体6配位、正四面体4配位、立方体8配位の三つだけを取り扱うので、これを指定する。次に d 電子の B_4 、f 電子の B_4, B_6 を cm^{-1} 単位で入力する。

パラメーターの設定は以上だけである。これらは MPG 及びパラメーター計算のための三つのサブルーチン PARAM1、PARAM2、PARAM3 で行われる。PARAM1 は GERKEN の値を、PARAM2 はアクチニドの値を、PARAM3 は結晶場の際のパラメーターの環境依存を求めるためのものである。

次に電子配置を入力する。f、d、p、s のうち何種類の電子があるか、その数（1～4）を入力し、次に $f \rightarrow d \rightarrow p \rightarrow s$ の順に ℓ とその電子の数とを入力する。たとえば $f^3d^2p^2s^2$ であれば、

4 3 3 2 2 1 1 0 2

となる。

3番目に $2M_J+1$ の値を入力する。これには少し説明が必要である。電子間反発とスピン軌道

相互作用がはたらいている時は J 及び M_J がよい量子数である。本コードでの計算法では J が一定のミクロ状態を選び出すことができず、 M_J が一定のミクロ状態を選別する。後者の場合、ミクロ状態の数は前者の場合に比べて数倍になり、これが本コードの欠点であるが、他の計算方法では計算が極めて複雑になるので、これはやむを得ない。 M_J が一定のミクロ状態を選別し、相互作用の固有値をもとめると、その値以上の J 値を持つ固有値がすべて得られる。たとえば $M_J=10$ で、 J の最大値が 12 とすると、 $J=12$ のものも $M_J=10$ を含み、 $J=11, J=10$ も同様となる。 M_J は $J, J-1, J-2, \dots -J$ の値をとるからである。 M_J は半整数をとることがあるので、ここでは整数である $2M_J + 1$ を入力する。

4.2 ミクロ状態の選別

これはサブルーチン MICRO で行われる。与えられた電子配置に属するすべてのミクロ状態を求め、この各々について M_L, M_s, M_J を計算する。結晶場のない場合には入力した M_J の値を持つミクロ状態のみを MPG に返す。結晶場のある時は、入力した M_J の値及びこれに 4 を加減した値を持つミクロ状態を返す。この場合には M_J はもはやよい量子数ではない。これに ± 4 を加えた M_J が混合しているからである。結晶場の有無を区別するため MICRO(IR) とし、IR = 0 は結晶場のない場合とする。ミクロ状態の数は出力される。

4.3 行列要素の計算

対角要素は CODI、FODI で計算され、対角要素の平均値及び最小値から 10 個の低い値が出力される。平均値はコードの検証に利用される。非対角要素は COND、SOND、FOND で計算される。なお、この行列は対称行列であり、 N 次元の時 $N(N+1)/2$ だけの行列要素が必要となる。行列を $A(I,J)$ とするとき、これを単排列であらわし、 $A(1,1), A(2,1), A(2,2), A(3,1), A(3,2), A(3,3), A(4,1) \dots \dots$ の順に番号をつける。対角要素の順番は 1, 3, 6, 10, …… となる。

4.4 行列の対角化

対角化のサブルーチンは NUM. MATH. 11, (1968) 181-195 MARTIN, REINSCH & WILKINSON によるものである。サブルーチン HTRIDI は対称行列を三線対角型に変換するもので、単排列 AR で入力された行列が対角要素 D、そのとなりの要素 E を持つ行列に変換され、次の TQL2 に移される。サブルーチン TQL2 は三線対角型を対角型に近づけるものである。HTRIDI は三線以外の非対角要素を順次 0 にしてゆく、いわば掃き出し計算であり、その計算時間は行列の次元 N のほぼ 3 乗に比例する。一方、TQL2 は繰り返し計算によって E をしだいに 0 に近づけてゆくもので、その値が設定した誤差 (TOL) 以下になった所で計算を終了する。TQL2 の計算時間は HTRIDI に比べると短い。TQL2 の出力は対角要素 D であり、これが固有値となる。サブルーチン HTRIBK は固有ベクトルを計算するものである。ここでは HTRIDI 及び TQL2 の中で計算に使われた情報 (AR, TAUR, Z など) が入力され、固有ベクトル (Z) が求められる。 $Z(I,J)$ は J が固有値の順序に対応するもので、 I がその固有値に属する固有ベクトルにおいてミクロ状態の順序を示すものである。すなわち、TQL2 で得られた固有値 $W(J)$ の固有ベクトルは $Z(I,J), I=1 \dots \dots N$ となる。HTRIBK の計算時間は HTRIDI に匹敵する。

4.5 J 値の計算

J^2 、 L^2 、 S^2 の行列表示を求める必要があり、それらの対角要素、非対角要素がそれぞれサブルーチン SLDI、SLDN で求められる。それぞれの行列要素は AR と同じく単排列に置かれる。この行列の前後に固有ベクトルを掛けることによって $J(J+1)$ 、 $L(L+1)$ 、 $S(S+1)$ の値が得られ、これから、 J 、 L 、 S の値が求められる。SLDI、SLDN で求めた行列要素は MPG に返され、その後の計算は MPG で行われる。

4.6 固有値及び固有ベクトルの出力

以上によって、固有値とその J 値（平均値としての L 及び S の値を含む）及び固有ベクトルが求められたので、それらの値を出力することになる。固有値は TQL2 において最も低い順に番号が付けられている。ミクロ状態の数 N が非常に大きい時など、そのすべてを出力する必要がないことが多い。本コードでは、固有値とその J 値との出力は (06) に、固有ベクトルは (08) にと端末識別名を分けている。

先ず、(06) に出力する固有値と J 値の数を NO で指定する。NO の数だけの固有値及び J 値が最小値から順に出力される。NO=0 とすると NO はもとの N をとるようにしている。NO は NUMBER OF OUTPUT ? で問われる。固有ベクトルは固有値ごとに求められているので、不必要的固有値にまで固有ベクトルを求めるのは不経済である。必要な固有ベクトルの数を NV とし、NUMBER OF VECTOR ? でその数を問われる。ここでも NV=0 のとき NV=N としておく。なお NV≥NO でなければならない。でないと、固有値は正しくとも J 値が正しく計算されないからである。

4.7 遷移確率の計算

遷移確率の計算は先ず COVEC でミクロ状態の比較が行われる。二つの電子配置間でミクロ状態の一一致したものが選別され MPG に返される。いわばこれが J 値を求める際の J^2 に相当するわけで、これに両方の固有ベクトルを前後から掛け合わせることで遷移確率が求められる。このためには、先ず一つの電子配置についてそのミクロ状態と固有ベクトルとを求めておき、それを一つのファイルに貯えておかなければならぬ。次に別の電子配置について同様の計算を行い、そこで得られたミクロ状態をファイルのミクロ状態と比較し、二種の固有ベクトルを使用する。必要に応じてミクロ状態と固有ベクトルとを出力して貯えることが要求され、また入力だけが必要なこともある。本コードではこの区分けを

E-VAL	:	入力なし、出力なし
MEMORY	:	入力なし、出力あり
TRANS	:	入力あり、出力あり
ION	:	入力あり、出力なし

の 4 種とし、それぞれに数値 (1 ~ 4) を当てている。入力は (09) で、出力は (08) で行う。COVEC から後の計算は MPG で行い、遷移確率の値が固有値とともに出力される。E-VAL または MEMORY を選んだ場合には固有値と J 値のみが (06) に出力され、遷移確率は計算されない。MEMORY 及び TRANS ではミクロ状態と固有ベクトルが (08) に出力される。遷移確率

を求めるかイオン化確率を求めるかの選択は二つの電子配置をどう選ぶかによってほぼ自動的になされる。しかし、TRANS と ION との違いは固有ベクトルの出力の有無以外にイオン化の場合には Wigner-Eckart の定理を用いる必要がない点にある。したがって遷移確率を求める際には TRANS を、イオン化確率を求める際には ION を指定しなければならない。遷移の場合には遷移後の固有ベクトルが必要となることがあるのでそれを (08) に出力して貯えるのであり、イオン化の場合にはその必要性がないから出力しないのである。

5. コードの使用法

本コード ASPECT は次の二つの場合に使用できる

- (1) 原子またはイオンが一定の電子配置内にとどまる時、その各エネルギーレベルについて、電子間反発、スピン軌道相互作用、結晶場（四次）を同時に対角化し、固有値及び固有ベクトルを求める。
- (2) 一つの電子配置に属するエネルギーレベルの固有値及び固有ベクトルが上記 (1) によって知られている時、そこから別な電子配置に属するレベルへの遷移確率またはイオン化確率を求める。ここで遷移は電気双極子輻射の吸收・放出によるものとし、結晶場が加わっている場合を除く。またイオン化はその前後のレベル間の重ねあわせを求めるものとしている。

5.1 使用するファイル

使用する端末識別番号は次の通りである。

- 05 : 入力
- 06 : 出力
- 08 : 固有ベクトルなどの出力
- 09 : 同上の入力
- 11 : パラメーターの入力

端末識別番号 11 はスレーター積分などのパラメーターを入力するためのものである。パラメーターの値は 6 列 28 行 (6F 10.4) で一つのファイルに書かれていなければならない。各列が一組のパラメーターを与える。どの組を選ぶかは LIST NO. で指定する。n (1 ~ 6) を指定すれば n 列目が選ばれる。行については、1 ~ 10 行が表 9 に与えた順に F^k を、12 ~ 21 行が G^k を、23、24、25 行がそれぞれ $\zeta_f, \zeta_d, \zeta_p$ を与える。残りの 11、22、26、27、28 行は予備のものであり、0. としておく。

端末識別番号 08 と 09 とはまったく同一の内容のもので、08 は出力用、09 は入力用に用いる。内容は、先ずミクロ状態の数、電子配置、電子数及び NT、MT がすべて整数であらわされる。拡大使用の時を除き NT、MT は共に 0 である。電子配置については後の入力の項で述べる。次にミクロ状態がすべて記録される。これも整数である。最後に固有値と J 値とが記され、それに対応する固有ベクトルの値がすべて記される。固有値と J 値及び固有ベクトルの組みは必要な数だけ順次繰り返し記録される。いうまでもないが、08 でファイルに貯えた後、それを次に使用する時は 09 で読み取らなければならない。

5.2 入力

必要なファイルを接続した後 RUN とすると、先ずスレーター積分の入力法を聞かれる。これには以下の 4 種類がある。

- (1) キー (05) から直接入力する。表 9 に従って 10 個の F^k 、10 個の G^k 及び $\zeta_f, \zeta_d, \zeta_p$ 計 23 個の値をカンマで区切って入力する。必要のないパラメーターには 0. を入力する。

- (2) ファイルから (11) を使って入力する。これは前項で述べた通りで、この場合にはリスト番号を聞かれる。
- (3) F.Gerken (J.Phys. F : Met. Phys. 13 (1983) 703-713 及び 1571-1580) が使用した値で $4f^n$ 及び $5f^n$ の電子配置についてのみ適用できる^{8,9)}。 $4f^n$ では原子番号 59~70、 $5f^n$ では 91~101 のうちから原子番号を指定する。値はコードに内蔵されている。
- (4) 井本がアクチニド（原子番号 89~103）に対して推定したパラメーター値である¹⁰⁾。概説で述べたように、電子配置が異なる n を持つ二つ以上の同じ ℓ を含まない場合、たとえば一つの電子配置が $5f$ と $6f$ を共に含むとか、 $6d$ と $7d$ とを共に含むとかのことがない場合、どの電子配置に対しても適用できる。

以上の 4 ケースに対してそれぞれ 1 ~ 4 の数値を選んで指定する。その結果選ばれた値が (06) に出力される。

次に結晶場の有無が問われる。無ければ 0 を入力する。有ればそれが正八面体配位、正四面体配位、立方体配位のいずれかに応じて 6、4、8 のいずれかを入力する。それ以外の結晶場はここでは取り扱わない。結晶場のパラメーターとしては d 電子に対しては B_4 すなわち $6D_q$ を、f 電子に対しては B_4 及び B_6 の値を cm^{-1} 単位で入力する。 B_4 及び B_6 はそれぞれ $e^2 Z \overline{r^4} / a^5$ 及び $e^2 Z \overline{r^6} / a^7$ である。

パラメーターの入力は以上で終わり、次に電子配置を指定する。その方法は例示するのが最も分かり易いであろう。たとえば $f^3 d^2 f$ であれば、3, 3, 3, 2, 2, 0, 1 とする。最初の数字は異なる ℓ を持つ殻の数である。ここでは f, d, s があるから 3 である。次の 3, 3 は f 電子 ($\ell = 3$) が 3 個あることを、2, 2 は d 電子 ($\ell = 2$) が 2 個、0, 1 は s 電子 ($\ell = 0$) が 1 個あることを示す。 f^8 であれば 1, 3, 8 となる。閉殻、たとえば s^2 は電子配置の中に入れる必要はない。しかもしも必要があれば（たとえば遷移の一方が s^2 を含む）入れてもよい。また、常に ℓ の大きい方から順に書くことにする。すなわち $f \rightarrow d \rightarrow p \rightarrow s$ の順である。この約束は守られねばならない。入力した電子配置はそのまま (06) に出力される。なお、最初の値（殻の数）を 0 とすれば STOP となる。

三番目に M_J の値が聞かれる。ここでは $2M_J + 1$ の値を入力する。これは M_J が半整数をとることがあり、 $2M_J + 1$ とすれば常に整数となるからである。 M_J の値を指定するとその値よりも大きい J 値 ($J \geq M_J$) を持つ固有状態が求められる。 $M_J = 0$ または $1/2$ 、すなわち $2M_J + 1$ が 1 または 2 の値を入れるとすべての固有状態が得られる（結晶場の時は必ずしもそうではない）わけであるが、複雑な電子配置ではミクロ状態の数が極めて大きくなり、コンピューターで許される次元の数を越えることがある。このため、 M_J の値を制限する必要が出てくる。 $2M_J + 1$ を 0 とすると電子配置の所に戻る。 $2M_J + 1$ の入力によってミクロ状態の選別が行われ、ミクロ状態の数が M_J の値と共に出力される。ミクロ状態の数 N が許容範囲を越えると電子配置の所に戻される。またミクロ状態が存在しない時、すなわち $N = 0$ であれば M_J の所に戻される。この時は M_J の値を変更する必要がある。なお、 $2M_J + 1$ の値は電子数が奇数の時は偶数であり、偶数の時は奇数となる。

5.3 出力

以上の入力により先ず対角項の計算がなされ、対角項の平均値（対角項の和を次元の数で除したもの）が出力される。これは何か検証をしようとする時に必要である。次に対角項が値の低いものから順に 10 個出力される。

この次に非対角項の計算とそれに続く行列の対角化が行われるわけであるが、その前に出力すべき固有状態の数が聞かれる。前述のように固有状態の数は時には極めて多く、その場合でも必要な状態は低エネルギーのいくつかに限られることが多い。無駄を省くため、出力すべき固有状態の数を入力しておく。また固有ベクトルの組の数も全部が必要でないことが多い。出力すべき固有状態（固有値及び J 値など）の数を NO とし、また求めるべき固有ベクトルの組の数を NV とする時、一般には $NO=NV$ でよいのだが、ここでは一応分離して NO、NV を別々に指定する。ただし、 $NO \leq NV$ でなければ J 値は正しく求められない。またいずれも、0 と指定した場合には最大値 N をとることにしてある。すなわち全部の固有状態または固有ベクトルを出力したい場合にはいずれも 0 と置けばよい。NO をある値に限定し、NV を 0 と置くことも可能であるが、その逆は成り立たない。

固有ベクトルの貯蔵（出力）及び入力についての有無が最後に聞かれる。指定数値は 1~4 で指定したそれぞれの数字の意味するところは次の通りである。

- 1 : 固有値及び J 値 (L 、 S の平均値を含む) が出力されるだけである。このばあいはもちろん (08)、(09) への接続は不要である。 M_J を問うところまで戻るので、何度でも M_J の値を変えて計算を続けることができる。
- 2 : 固有値及び J 値を出力する以外に、固有ベクトルなどを (08) に出力し、貯蔵する。この場合、何番目の固有状態から何番目の固有状態を出力するかを指定する必要がある。何番目というのは低いエネルギーの固有状態からの順番である。
- 3 : 遷移確率の計算を行う時に使用する。2:の場合と同じく固有ベクトルを出力する。また既知の固有ベクトルを (09) で入力する。この場合は最初から何番目までを入力するかを指定しなければならない。ここで注意しなければならないのは、たとえば 2: で 3 番目から 5 番目を出力したとしても、3: で入力する時には 1 番目から 3 番目になるということである。つまり、出力する時は固有値の順番に従うが、一度貯蔵されると固有値の順番は消えてしまい、何度目に貯蔵されたかが問題となるのである。入力の際には必ず最初からときめている。(06) には 1: 及び 2: のような形で固有値及び J 値は出力せず、先ず遷移前の固有値と J 値が記され、次にそこから遷移したレベルの固有値と J 値及び遷移確率が NO の数だけ出力される。これが繰り返される。
- 4 : 上記 3: と同じであるが、固有ベクトルの出力がなされない。イオン化確率を求める時のみ用いる

なお、3: 及び 4: の場合には遷移確率またはイオン化確率の合計が記される。遷移は $J \rightarrow J$ 、 $J \pm 1$ に対して起るので、ここに並ぶ三つの数字はそれぞれ $J \rightarrow J-1$ 、 $J \rightarrow J$ 、 $J \rightarrow J+1$ に対する遷移確率の合計を示している。NV < N の場合この値は正確ではない。

5.4 計算時間

すべての計算の後に計算時間（ミリ秒）が表示される。計算時間は次の5つに別れる。

- 1 : 入力が終わった時から行列要素の計算が終わるまで
- 2 : 対角化（行列を三線行列にするまで）
- 3 : 対角化の続き（三線行列を対角化するまで）
- 4 : 固有ベクトルを求める
- 5 : J値を求め、遷移確率を求めるなどして最後まで

次元が大きい時、最も計算時間が長いものは2:及び4:の段階であり、それらはNの3乗にほぼ比例する。スーパー・コンピューターを用いると3:及び4:の段階が飛躍的に短くなる。全体の計算時間はN=1402の時、ACOSでは40分余り、SXではほぼ6分である。またNV値を必要最小限に限れば4:、5:の段階の計算がそれだけ短くなる。今まで行った最も行列サイズの大きいものはN=3676でスーパー・コンピューターによる計算時間はほぼ1300秒であった。

5.5 計算例（1）

1個のf電子が正八面体結晶場の中にある場合、たとえばCsUF₆の場合、そのエネルギーが求められている。測定値によく合うパラメータ値（単位：cm⁻¹）として

$$\zeta_f = 1914.6, \quad B_0^4 = 21292, \quad B_0^6 = 2265$$

が得られている。 $B_0^4 = 7/2 B_4$, $B_0^6 = 3/4 B_6$ であるから（2.5参照）、 $B_4 = 6083.4286$ 、 $B_6 = 3020$ である。電子1個の時は電子間反発力は存在しないから、すべての F_k, G_k は0であり、ZFの所に1914.6を入力し、 $B_4(f), B_6(f)$ に上記の値を入力する。結晶場が加わっている時には1個のM_Jを指定するのではなく、M_J+1, M_J+2, M_J+3をも入力するのが望ましい。今2M_J-1として2を入力すると3個の固有状態が、4を入力すると4個が、6でも4個が、そして8で3個の計14個の固有状態が得られる。異なった固有値としては5個が得られ、その最小値を0とするよう各値に8535.705を加えると、固有値として5150, 7398, 13123, 15807が得られる。これは文献値（The Chemistry of the Actinide Elements, 2nd ed. Ed. by J.J. Katz, G.T. Seaborg and L.R. Morss, vol.2 p.1268）の

0, 5151, 7399, 13122, 15807

と一致している。14個の固有状態の現われ方を見ると、

0	:	2
5150	:	4
7398	:	2
13123	:	4
15807	:	2

である。L,Sはいずれも3.0.5であり、²Fから導かれていることが分かる。また、J値は15807が3.5であるが、あとは混合した値となっている。0と7398についてJ(J+1)の平均を求める（ $(2.601 + 3.601 - 3.422 + 4.422)/2 = 12.25$ ）となり、これはJ=2.5とJ=3.5との混合したものに等しい。すなわち、0と7398のレベルはJ=2.5とJ=3.5とから由来しており、いずれも2重

項である。同様に 5150 と 13123 のレベルも $J=2.5$ と $J=3.5$ との混合であり 4 重項である。以上から 0 と 7398 とは Γ_7 、5150 と 13123 は Γ_8 、15807 は Γ_6 であることが推定される。また 0 と 5150 とは $J=2.5$ の成分を多く含むことも推定される。TSS での入出力データを表 14(巻末) に示す。

5.6 計算例 (2)

本節では d^3 の正八面体結晶場におけるエネルギーレベルの分裂を取り上げる。これはルビーがなぜ赤いかを説明するために、その計算の詳細が実に一冊の本として刊行されている問題である。書名は「H.H.Theissing & P.J.Caplan : Spectroscopic Calculations for a Multielectron Ion, 1966, Interscience Publ.」である。200 ページにわたるこの書物の中で d^3 のエネルギーレベルの計算が極めて詳しく記されている。その計算結果を図 2 (巻末) に再掲する。また、本コードで計算した入出力のデータを表 15 (巻末) に示す。パラメーターは以下のように与えられている。

$$\begin{aligned} F_2(dd) &= 1470 \\ F_4(dd) &= 105 \quad \text{単位: } \text{cm}^{-1} \\ \zeta_d &= 273 \\ D_q &= 1500 \end{aligned}$$

計算例 (1) と同じくこれらの値を入力する。表 9 に見るように $F_2(dd)$ 及び $F_4(dd)$ は F の 6 及び 7 番目である。ZD の所に 273 が入力される。また $B_4(d) = 6D_q = 9000$ である。 $2M_J+1=2$ 、4、6、8 の 4 種の値を入力するとそれぞれについて 30 個の固有状態が得られ、合計で 120 個である。これは d^3 のすべてのミクロ状態の数 ${}_{10}C_3$ に相当する。この状態を詳しく調べると、あるものは 4 重に縮退し、他は 2 重に縮退していることが分る。相異なる固有エネルギーの数が 39 であることから、2 重縮退レベルが 18 個、4 重縮退レベルが 21 個あることが導かれる。基底レベルは 4 重縮退であり、 $L=3$ 、 $S=3/2$ であることを合わせ考えると 4F から導かれた Γ_2 であることが分る。また基底レベルから 15000 cm^{-1} 高い所には近接した 4 個のレベルがあり、その 2 個は 2 重縮退、他の 2 個は 4 重縮退で、全部で 12 個のミクロ状態から成っている。 $^4F \Gamma_2$ から導かれることが納得できる。本コードでの計算による 40000 cm^{-1} 以下のレベルを図 3 (巻末) に示した。Theissing らの計算結果と少し差異があるが、それは彼らがスピン軌道相互作用を取り入れておらず、また電子間反発や結晶場の摂動についても一部を無視しているためである。三つの摂動を完全に対角化するという点から見れば、本コードでの結果の方が正しい。

5.7 計算例 (3)

ここでは中性ウラン原子 f^3d のエネルギーレベルを求める。 f^3d のエネルギーレベルの計算は R.R.Judd が Racah 代数を駆使してようやく定式化したが (1962)、実際の計算は極めて面倒で、Judd 自身もわずか 14 個の低位レベルを計算したに過ぎなかった¹⁾。その後 N.Spector (1973) が 40 個のレベルについてエネルギー値を求めた²⁾。本節では ACTN として与えられたパラメーターを用いて f^3d のレベルエネルギーを求め、そのうち低位の 40 個だけを出力することにする。もちろん結晶場は考えない。電子配置は 2、3、3、2、1 と入力され、 $2M_J+1$ は 1 とする。ミクロ状態の数は 386 となる。計算時間は 38 秒であるが、そのほぼ 90% が行列の対角化に使われて

いる。入出力データを表 16 (巻末) に示す。入力する数値の数が極めて少ないと留意していただきたい。

5.8 計算例 (4)

f^3d より f^2d^2 への遷移確率を計算する。ウラン原子の基底状態は f^3d の $J=6$ であり、第1励起レベルは 620.323cm^{-1} 上の $J=5$ である。ここではこの二つのレベルから f^2d^2 への電気双極子輻射吸収による遷移確率を求める。 $J=5$ からの遷移は、 $J=4, 5, 6$ に限られるから、 $M_J=4$ ($2M_J+1=9$) について計算を行えば十分である。先ず f^3d について前例と同様の入力を行う。ただ最後の所で MEMORY を選ばねばならない。読み込む固有ベクトルは 2 個であるから、WRITE VECTOR FROM? TO? の所で 1, 2 と指定する。この計算が終わったところで、ファイルの置き換えを行う必要がある。 (08) のファイルを (09) にとり、新しいファイルを (08) につなぐ。次に同様にして f^2d^2 に対して計算を行う。 M_J の値は前回のものと同じでなければならない。電子配置は 2, 3, 2, 2, 2 として $2M_J+1$ を 9 とする。WRITE する固有値の数は 10 として 10,0 を入力し、次に TRANS を選ぶ。READ としては 2 を入力する。本コードでは READ は 1 からときめているので、終わりの数だけを入力すればよい。以上の入力の経過を表 17 (巻末) に示す。なお、 $M_J=5$ について全く同じように行った計算の結果を表 18 (巻末) に示す。 $J=4$ の結果があらわれていないだけで、あとは全く同じであることが分る。

5.9 計算例 (5)

ウランの f^3nps^2 の基底状態及び第一励起状態から f^3s^2 へのイオン化を取り扱う。実際のイオン化という点から考えると p 電子の主量子数 n は 10 を越える。本コードで行う計算ではイオンの電子配置を $f^3n'ps^2$ と考え、 $n'p$ は f^3 ほとんど相互作用を行わないとする。そして f^3np と $f^3n'p$ との重なり積分を求め、これをイオン化確率とするのである。入力に用いたパラメーターは表 19 の通りである。

表 19 f^3p のパラメーター

		f^3np	$f^3n'p$
1	$F_2(f f)$	213.	213.
2	$F_4(f f)$	29.	29.
3	$F_6(f f)$	3.	3.
8	$F_2(f p)$	69.	0.0001
4	$G_1(f p)$	13.	0.0001
5	$G_3(f p)$	10.	0.0001
	ζ_f	1700.	1700.
	ζ_p	2000.	0.0001

ここに見るとおり $f^3n'p$ では $(f p)$ の値が小さくとてある。この値を 0 にしても理論的には問

題がなく、むしろその方が正しいのであるが、計算上はこれを 0 とすると十分に縮退の解けない場合が生じてくるので、0 でない小さな値を入れておくことが望ましい。電子配置は 2,3,3,1,1 である。基底状態及び第一励起状態は共に $J=5$ であるから $M_J=5$ について計算を行えばよい。先ず f_{3p} について前掲の例と同様にして固有ベクトルを求める。次に $f_{3p'}$ について同様の計算を行うが最後に TRANS の代りに ION を指定する。遷移確率を求めた場合と同様の出力が得られる。その結果を（巻末）に示す。J 値はすべて 5 となっており、イオン化確率の総計はちょうど 1.0 である。固有値は近接した値を持つものが与えられているが、 f_{3p} イオンとしてみればこれは一つの値であり、また J 値も半整数でなければならない。したがって同じパラメーターで f_{3p} の固有値を求め、それと対応させることが必要である。 f_{3p} の計算で求められた J 値を表 20 のイオン化確率の横に筆記した。 f_{3p} に対して求めた固有値は表 20 に記されているものと比べて 0.01 の差しかない。

表 20において -26447. は小数点以下が 171 と 163 の二つの固有値があらわれている。これは f_{3p} の p 電子がイオン化する際に $J=0.5$ あるいは $J=1.5$ の角運動量を持ち去るのに対応している。J=5 の状態からはいずれの角運動量を持ち去っても $J=4.5$ の f_{3p} に到達できるため、二つのプロセスが可能である。しかし $J=6.5$ の f_{3p} に達するためには $J=1.5$ の角運動量を持ち去らねばならない。J=0.5 では不可能である。このため -18317 の固有値では一つのプロセスしか与えられていない。J=6 または 7 からは $J=6.5$ の f_{3p} イオンに二つのプロセスが生ずることはいうまでもなく、実際に計算でも確かめられる。

6. 拡大使用

以上に見るように本コードはかなり一般的な使用に堪えるものであるが、なおいくつかの制限が付せられている。

- (1) 結晶場は O_h または T_d 対称であること。
- (2) 遷移は電気双極子輻射の吸収によるものであること。
- (3) 電子配置は同じ ℓ のものを二つ以上含まないこと。

がその主なものである。このうち(1)については必要に応じコードを少し手直しするだけで対応できよう。(2)についてはサブルーチン COVEC をかなり深く見直す必要がある。(3)については特別ないいくつかの電子配置に対して本コードがそのまま適用できることになっている。本章ではその場合の使用法を述べる。すでに前章での出力例に見るようスレーターパラメーターは F, G ともに 11 個の場所が用意されている。またスピン軌道相互作用の値を入力した後にも、2 個の値を入力する場所が作られている。これらの余分の場所は LIST を選んだ場合にのみ入力できる。キーから入力する場合にはこのような面倒なことを考えなくともよいためである。スピン軌道相互作用のあと二つの場所に入れる整数値 NT, MT (リストには実数値で入れる) は同じ ℓ の電子を区別するためのものである。二つの例を示す。 f^3dd' (ここに d と d' とは異なった主量子数を持つ) では $NT=3, MT=5$ である。これは d' が 3 番目の殻に属し、5 番目の電子であることを意味する。 f^3f では f は 2 番目の殻であり、4 番目の電子であるから $NT=2, MT=4$ とする。必要なスレーター積分のパラメーター数は多くなり、たとえば $f^3f^3d^3s^3$ では 10 個であったのが $f^3f^3d^3s^3$ では 22 個となる。 F, G あわせて 22 個の場所が用意されていても、規則性を持ってその場所にパラメーターを収納することは非常に困難である。ここでは 5 種類の特別な電子配置を取り上げ、これらについては本コードを手直しせずにそのまま扱えるようしている。表 21(巻末) は 5 種類の電子配置に対応するパラメーターの収納先を示したものである。ここでは $F_2(f^3f)$ の代りに f^2f と記している。以下同様である。 F の場所に G のものを収納している場合にはそのあとに (G) を付している。 $d^2d'(G)$ などがその例である。これらの場所へ収納する命令は NT, MT の二つの値で制御されている。 $f^3f^3d^3s^3$ では $f^2d=f^2d, f^4f=f^4d$ と仮定した。この特別なケースはウランの $5f^37f^3d^3s^3$ を想定したものであり、その時の $5f$ と d との相互作用は $7f$ と d との相互作用に近いことが分っていたためである。これに特別な値を付与しようとすれば、この場合にだけ適用できるようコードを直す必要が出てくる。しかし 22 個のパラメーターがある場合にそこまでする必要があるかどうか疑問であろう。スピン軌道相互作用は、 ℓ と ℓ' とで異なった値をとる場合を考慮して ℓ' のために ZP の次に ZC の枠を設け、ここに ℓ' に対するスピン軌道相互作用の値を収納するようにしてある。

例として $f^4 \rightarrow f^3$ のイオン化を取り上げる。これはすでに F.Gerken が光電子スペクトルを説明するために計算している (1983)^{8), 9)} が、もちろん Racah 代数による方法である。ここではこれを $f^4 \rightarrow f^3 \cdot f$ として計算する。パラメーターは Gerken が使ったものをそのまま用いる。ただ、Gerken は configuration interaction を取り入れており、ここではそれを取り入れていないので、少し結果に差が出てくるが、実際のスペクトルとの対応に影響を及ぼすほどではない。先ず f^4 の

固有ベクトルを **memory** させる。次に $f^3 f$ の計算を行う。 $f^3 p'$ の場合と全く同様に、 $f-f$ の相互作用は小さくとる。また f のスピン軌道相互作用は 0 とする。 f^4 の基底状態は $J=4$ であるから $M_J = 4$ で計算を行う。 f^4 の基底状態から $f^3 \cdot f$ へのイオン化確率を求めた結果は表 22 (巻末) の通りである。これと別に同じパラメーターを用いて f^3 の固有値及び J 値を求めた。近接した二つの固有値に対してはイオン化確率の和をとった。こうして整理した結果を Gerken が得たものと比較したのが表 23 である。ここでは、基底状態のエネルギー値を 0 とし、エネルギーを eV 単位であらわしている。先に述べたように configuration interaction の有無で値に若干の差異が見られる程度で、あとは良く一致している。計算のプロセスは極めて簡単で計算時間も 30 秒である。

表 23 f^4 のイオン化確率計算の比較

Gerken	ENERGY(eV)		J-val	Probability	
	Gerken	ASPECT		Gerken	ASPECT
0.	0.	4.5		2.2604	2.2750
0.5141	0.5115	5.5		0.2806	0.2734
0.7828	0.8273	1.5		0.3532	0.3576
0.9616	0.9535	6.5		0.0107	0.0130
	1.1646	4.5			0.0043
1.1203	1.1712	2.5		0.5706	0.5123
1.2725	1.3118	1.5		0.0273	0.0160
1.2711	1.3363	2.5		0.3171	0.3882
	1.3391	7.5			0.0005
	1.3848	3.5			0.0027
1.5178	1.5862	3.5		0.1261	0.1334
	1.7622	4.5			0.0003

表 24 f^3 のイオン化確率計算の比較

Gerken	ENERGY(eV)		J-val	Probability	
	Gerken	ASPECT		Gerken	ASPECT
0.	0.	3.5		1.2925	1.2915
2.3120	2.0649	3.5		0.6202	0.6188
2.5720	2.4847	2.5		0.2519	0.2120
2.8307	2.5860	3.5		0.0190	0.0853
2.9496	2.7222	4.5		0.3316	0.2431
3.1398	2.9022	8.5		1.3645	1.3961
3.1550	2.9640	5.5		0.1319	0.1635
3.2069	3.0654	6.5		0.2266	0.2551

同様の計算を $f^3 \rightarrow f^7$ のイオン化に対して行った結果を表 24 に示す。 $f^4 \rightarrow f^3$ の所で述べたよう

にいくらかの差異がエネルギー及びイオン化確率に見出せる。この理由は先の通りであるが、もう一つ別な原因が重複している可能性がある。Gerken は f^7 については完全な計算を放棄している。それは、 f^7 では計算に必要な FPC(Fractional Parentage Coefficient)^{11) 12)}の数があまりにも多く、それをすべて入力する労を嫌ったからである。これに対して本コード ASPECT では FPC を入力する必要がなく、 f^7 の計算を完全に行うことができる。さらにイオン化の計算に必要な $f^7 \cdot f$ についても、 $M_J=6$ に対しては 1831 次元の行列を扱うことことで対応できる。イオン化確率を求める計算にはスーパーコンピューターを用い、その CPU 時間は 17 分であった。しかも入力するパラメーターの数は $f^4 \rightarrow f^7 \cdot f$ と変わらない。本コードの便利さを認めてもらえると思う。

スレーターパラメーターのリストとして一応三つのファイルを用意し、FLIST1、FLIST2、FLIST3 と名付ける。各ファイルはそれぞれ 6 つのリストを持っており、その内容は次の通りである。

FLIST1

- No.1 : 5f、6d、7p、7s より成る一般的な電子配置のパラメーター
- No.2 : 電子配置 $5f^6 6d 7s 8s$ のパラメーター
- No.3 : 電子配置 $5f^6 6d 7d 7s$ のパラメーター
- No.4 : 電子配置 $5f^6 6d 8p 7s$ のパラメーター
- No.5 : 電子配置 $5f^6 6d 7p' 7s$ のパラメーター p' は大きな主量子数を持つ p
- No.6 : 同上、ただし No.5 と少しパラメーターの値が異なる

FLIST2

- No.1 : FLIST1 の No.1 のパラメーターと同じ
- No.2 : 電子配置 $5f^6 7d 7s^2$ のパラメーター
- No.3 : FLIST1 の No.3 のパラメーターと同じ
- No.4 : 電子配置 $5f^6 6d 7s^2$ のパラメーター
- No.5 : 電子配置 $5f^6 6d 7s$ のパラメーター
- No.6 : 電子配置 $5f^6 7f 6d 7s$ のパラメーター

FLIST3 (すべて Gerken の値を用いたもの)

- No.1 : 電子配置 $5f^3$ のパラメーター
- No.2 : 電子配置 $5f^2 f$ のパラメーター
- No.3 : 電子配置 $5f^4$ のパラメーター
- No.4 : 電子配置 $5f^3 f$ のパラメーター
- No.5 : 電子配置 $5f^8$ のパラメーター
- No.6 : 電子配置 $5f^7 f$ のパラメーター

あとがき

コンピューターのハードの進歩は驚くべきものがある。1986年発行の“*The Chemistry of the Atomic Elements, 2nd ed.*”の中で M.S.Fred は Spectra and electronic structures of free actinide atoms and ions の章を担当し、Pu の f⁵ds のエネルギーレベルが計算できないと嘆いていた。Fractional Parentage 法によって 3707 個の term を極めて煩瑣な手続きを経て J 値ごとに分類しても、なお最大の行列サイズは 521 であり、その行列の対角化ができなかつたのである。しかし、現在では 3707 のサイズの行列は僅か 20 分で対角化できる。本コード ASPECT を用いれば、Fractional Parentage 係数に頭を悩ませる必要はなく、計算例 (3) に従って簡単に f⁵ds のすべてのエネルギー固有値を求めることができる。このように本コードの使用には特別な技術を必要としない。その利用範囲はコンピューターの進歩とともに急速に拡大される。各種の問題に適用されることを望みたい。

本コードはある意味では未完のコードである。たとえば、ここでは波動関数の角部分のみを扱い、動径部分はパラメーターとして導入されている。このパラメーターを ab initio で計算するプログラム、たとえば Herman-Skillman のプログラム、と結合させれば、エネルギーレベルは単に原子番号と電子配置とのみを与えれば計算できることになる。このような方向への発展をも期待したい。

$kx(1-x) \rightarrow x$ というこの上もなくシンプルな写像によっても、複雑、しかし大きな意味を持つカオスパターンが得られている。本コードが原子、イオン、さらに化合物や合金に対しても大胆に適用され、興味ある成果が得られることを心から望むしたいである。

最後に、本コードの開発及び計算の一部は、平成元年度から平成 3 年度に実施された、日本原子力研究所からの委託研究『アクチノイド系原子の電子遷移に関する研究 (I)、(II)、(III)』によるものであることを付記しておく。

謝 辞

本コードの作成ならびに報告書の発刊に多大なご尽力ををいただいた 柴是行 元燃料研究部次長と 有澤孝 前同位体分離研究室長に厚く御礼申し上げます。また、御厚意により研究室を提供してくださいました高崎研究所大阪支所（現関西研究所）の皆様に感謝いたします。

あとがき

コンピューターのハードの進歩は驚くべきものがある。1986年発行の“*The Chemistry of the Atomic Elements, 2nd ed.*”の中で M.S.Fred は Spectra and electronic structures of free actinide atoms and ions の章を担当し、Pu の f^6ds のエネルギーレベルが計算できないと嘆いていた。Fractional Parentage 法によって 3707 個の term を極めて煩瑣な手続きを経て J 値ごとに分類しても、なお最大の行列サイズは 521 であり、その行列の対角化ができなかったのである。しかし、現在では 3707 のサイズの行列は僅か 20 分で対角化できる。本コード ASPECT を用いれば、Fractional Parentage 係数に頭を悩ませる必要はなく、計算例 (3) に従って簡単に f^6ds のすべてのエネルギー固有値を求めることができる。このように本コードの使用には特別な技術を必要としない。その利用範囲はコンピューターの進歩とともに急速に拡大される。各種の問題に適用されることを望みたい。

本コードはある意味では未完のコードである。たとえば、ここでは波動関数の角部分のみを扱い、動径部分はパラメーターとして導入されている。このパラメーターを *ab initio* で計算するプログラム、たとえば Herman-Skillman のプログラム、と結合させれば、エネルギーレベルは単に原子番号と電子配置とのみを与えれば計算できることになる。このような方向への発展をも期待したい。

$kx(1-x) \rightarrow x$ というこの上もなくシンプルな写像によっても、複雑、しかし大きな意味を持つカオスパターンが得られている。本コードが原子、イオン、さらに化合物や合金に対しても大胆に適用され、興味ある成果が得られることを心から望むしたいである。

最後に、本コードの開発及び計算の一部は、平成元年度から平成 3 年度に実施された、日本原子力研究所からの委託研究『アクチノイド系原子の電子遷移に関する研究 (I)、(II)、(III)』によるものであることを付記しておく。

謝 辞

本コードの作成ならびに報告書の発刊に多大なご尽力ををいただいた 柴是行 元燃料研究部次長と 有澤孝 前同位体分離研究室長に厚く御礼申し上げます。また、御厚意により研究室を提供してくださいました高崎研究所大阪支所（現関西研究所）の皆様に感謝いたします。

引用文献

- 1) B.R.Judd, Phys. Rev., 1258(1962)613-625
- 2) N.Spector, Phys. Rev. A, 8(1973)3270-3273
- 3) B.R.Judd and M.A.Suskin, J.Opt.Soc.Am., B1(1984)261-265
- 4) E.F.Worden and J.G.Conway, J.Opt.Soc.Am. 66(1976)109-121
- 5) H.H.Theissing & P.J.Caplan, Spectroscopic Calculations for a Multielectron Ion,
Interscience Pub., New York, 1966
- 6) B.W.Shore & D.H.Menzel, Principles of Atomic Spectra, Jhon Wiley and Sons,
New York, 1969
- 7) J.C.Slater, Quantum Theory of Atomic Structure, Vol. 1, McGraw Hill Book Co.,
New York, 1960
- 8) F.Gerken, J.Phys.F : Met.Phys. 13(1983)703-713
- 9) F.Gerken and J.Schmidt-May, J.Phys.F : Met.Phys. 13(1983)1571-1580
- 10) S.Imoto, H.Adachi and S.Asai, Pro. 2nd Int. Conf. Electr. Str. Actin., 1976,
Wroclaw, Poland, pp61-65
- 11) P.A.Cox , Structure and Bonding, 24(1975)59-81
- 12) P.A.Cox, J.K.Lang and Y.Bare, Metal Phys. 11(1981)113-119

表7 $\{\ell m, kq | \ell' m'\}/e(\ell k \ell)$ の値 (その1)

$$\{\ell m, kq | \ell' m'\} = \alpha \sqrt{b} \quad \{\ell m, kq | \ell' m'\}/e(\ell k \ell) = \pm \sqrt{|\alpha|} \quad \pm \text{は } \alpha \text{ の符号}$$

ℓ	k	ℓ'	m	q	m'	a	b	α
1	2	1	1	0	1	1	1	-1
			0	0	0	-2	1	4
			0	1	1	-1	3	3
			-1	1	0	1	3	-3
			-1	2	1	1	6	-6
2	1	1	1	0	1	-1	3	-3
			0	0	0	-2	1	-4
			0	1	1	1	1	1
			-1	1	0	1	3	3
			-2	1	-1	1	6	6
2	3	1	1	0	1	-1	3	-9
			0	0	0	3	1	27
			0	1	1	1	6	18
			-1	1	0	-2	2	-24
			-2	1	-1	1	1	3
			-1	2	1	-1	10	-30
			-2	2	0	1	5	15
			-2	3	1	1	15	45
2	2	2	2	0	2	6	1	-4
			1	0	1	-3	1	1
			0	0	0	-6	1	4
			1	1	2	-3	6	6
			0	1	1	-3	1	1
			-1	1	0	3	1	-1
			-2	1	-1	3	6	-6
			0	2	2	6	1	-4
			-1	2	1	3	6	-6
			-2	2	0	6	1	-4
2	4	2	2	0	2	1	1	1
			1	0	1	-4	1	-16
			0	0	0	6	1	36
			1	1	2	-1	5	-5
			0	1	1	1	30	30
			-1	1	0	-1	30	-30
			-2	1	-1	1	5	5
			0	2	2	1	15	15
			-1	2	1	-2	10	-40
			-2	2	0	1	15	15
			-1	3	2	-1	35	-35
			-2	3	1	1	35	35
			-2	4	2	1	70	70

表7 $\{\ell m, kq | \ell' m'\} / e(\ell k \ell')$ の値 (その2)

$$\{\ell m, kq | \ell' m'\} = \alpha \sqrt{b} \quad \{\ell m, kq | \ell' m'\} / e(\ell k \ell') = \pm \sqrt{|\alpha|} \quad \pm \text{は } \alpha \text{ の符号}$$

ℓ	k	ℓ'	m	q	m'	a	b	α
3	1	2	2	0	2	-1	5	-5
			1	0	1	-2	2	-8
			0	0	0	-3	1	-9
			1	1	2	1	1	1
			0	1	1	1	3	3
			-1	1	0	1	6	6
			-2	1	-1	1	10	10
			-3	1	-2	1	15	15
3	2	1	1	0	1	1	6	18
			0	0	0	3	1	27
			0	1	1	-1	3	-9
			-1	1	0	-2	2	-24
			-2	1	-1	-1	10	-30
			-1	2	1	1	1	3
			-2	2	0	1	5	15
			-3	2	-1	1	15	45
3	3	2	2	0	2	-6	5	-20
			1	0	1	3	2	2
			0	0	0	12	1	16
			1	1	2	6	6	24
			0	1	1	3	2	2
			-1	1	0	-9	1	-9
			-2	1	-1	-3	15	-15
			-3	1	-2	3	10	10
			0	2	2	-6	5	-20
			-1	2	1	-3	15	-15
			-2	2	0	0	1	0
			-3	2	-1	15	1	25
			-1	3	2	3	10	10
			-2	3	1	15	1	25
			-3	3	0	15	1	25
3	4	1	1	0	1	1	6	6
			0	0	0	-4	1	-16
			0	1	1	-1	10	-10
			-1	1	0	1	15	15
			-2	1	-1	-1	3	-3
			-1	2	1	1	15	15
			-2	2	0	-2	3	-12
			-3	2	-1	1	1	1
			-2	3	1	-1	21	-21
			-3	3	0	1	7	7
			-3	4	1	-2	7	28

表7 $\{\ell m, kq | \ell' m'\} / e(\ell k \ell)$ の値 (その4)

$$\{\ell m, kq | \ell' m'\} = \alpha \sqrt{b} \quad \{\ell m, kq | \ell' m'\} / e(\ell k \ell) = \pm \sqrt{|\alpha|} \quad \pm \text{は } \alpha \text{ の符号}$$

ℓ	k	ℓ'	m	q	m'	a	b	α
3	5	2	2	0	2	-1	5	-5
			1	0	1	5	2	50
			0	0	0	-10	1	-100
			1	1	2	1	15	15
			0	1	1	-4	5	-80
			-1	1	0	3	10	90
			-2	1	-1	-2	6	-24
			-3	1	-2	1	1	1
			0	2	2	-1	35	-35
			-1	2	1	1	105	105
			-2	2	0	-3	7	-63
			-3	2	-1	1	7	7
			-1	3	2	1	70	70
			-2	3	1	-4	7	-112
			-3	3	0	2	7	28
			-2	4	2	-3	14	-126
			-3	4	1	2	21	84
			-3	5	2	1	210	210
3	6	3	3	0	3	1	1	-1
			2	0	2	-6	1	36
			1	0	1	15	1	-225
			0	0	0	-20	1	400
			2	1	3	-1	7	7
			1	1	2	1	105	-105
			0	1	1	-5	14	350
			-1	1	0	5	14	-350
			-2	1	-1	-1	105	105
			-3	1	-2	1	7	-7
			1	2	3	2	7	-28
			0	2	2	-4	14	224
			-1	2	1	2	105	-420
			-2	2	0	-4	14	224
			-3	2	-1	2	7	-28
			0	3	3	-2	21	84
			-1	3	2	3	42	-378
			-2	3	1	-3	42	378
			-3	3	0	2	21	-84
			-1	4	3	1	210	-210
			-2	4	2	-6	14	504
			-3	4	1	1	210	-210
			-2	5	3	-1	462	462
			-3	5	2	1	462	-462
			-3	6	3	2	231	-924

表7 $\{\ell m, kq | \ell' m'\} / e(\ell k \ell)$ の値 (その3)

$$\{\ell m, kq | \ell' m'\} = \alpha \sqrt{b} \quad \{\ell m, kq | \ell' m'\} / e(\ell k \ell) = \pm \sqrt{|\alpha|} \quad \pm \text{は } \alpha \text{ の符号}$$

ℓ	k	ℓ'	m	q	m'	a	b	α
3	2	3	3	0	3	15	1	-25
			2	0	2	0	1	0
			1	0	1	-9	1	9
			0	0	0	-12	1	16
			2	1	3	-15	1	25
			1	1	2	-3	15	15
			0	1	1	-3	2	2
			-1	1	0	3	2	-2
			-2	1	-1	3	15	-15
			-3	1	-2	15	1	-25
			1	2	3	3	10	-10
			0	2	2	6	5	-20
			-1	2	1	6	6	-24
			-2	2	0	6	5	-20
			-3	2	-1	3	10	-10
3	4	3	3	0	3	15	1	9
			2	0	2	-35	1	-49
			1	0	1	5	1	1
			0	0	0	30	1	36
			2	1	3	-5	30	-30
			1	1	2	20	2	32
			0	1	1	5	15	15
			-1	1	0	-5	15	-15
			-2	1	-1	-20	2	-32
			-3	1	-2	5	30	30
			1	2	3	15	6	54
			0	2	2	-5	3	-3
			-1	2	1	-10	10	-40
			-2	2	0	-5	3	-3
			-3	2	-1	15	6	54
0	3	3	0	3	3	-15	7	-63
			-1	3	2	-5	14	-14
			-2	3	1	5	14	14
			-3	3	0	15	7	63
			-1	4	3	5	42	42
			-2	4	2	5	70	70
			-3	4	1	5	42	42

表8 $\{\ell m, kq | \ell' m'\} / e(\ell k \ell)$ の行列形式 KP(I,K)表 8-A KP(I,K)において m, m' の組を与える I の値

$m' \backslash m$	-3	-2	-1	0	1	2	3
3	1	2	3	4	5	6	7
2	8	9	10	11	12	13	14
1	15	16	17	18	19	20	21
0	22	23	24	25	26	27	28
-1	29	30	31	32	33	34	35
-2	36	37	38	39	40	41	42
-3	43	44	45	46	47	48	49

表 8-B KP(I,K)において ℓ, k, ℓ' の組を与えるKの値

K	ℓ	k	ℓ'
1	3	1	2
2	3	3	2
3	3	5	2
4	3	2	1
5	3	4	1
6	2	1	1
7	2	3	1
8	1	2	1
9	2	2	2
10	2	4	2
11	3	2	3
12	3	4	3
13	3	6	3

表 8-1 行列 KP(I,K) その1 K=1 の場合

	0	0	0	0	0	0	0
ℓ, k, ℓ'	0	0	0	0	1	-5	15
3, 1, 2	0	0	0	3	-8	10	0
	0	0	6	-9	6	0	0
KP(I,1)	0	10	-8	3	0	0	0
I=1~49	15	-5	1	0	0	0	0
	0	0	0	0	0	0	0

表 8-2 行列 KP(I,K) その2 K=2 の場合

	0	0	0	0	0	0	0
ℓ, k, ℓ'	0	0	10	-20	24	-20	10
3, 3, 2	0	25	-15	2	2	-15	25
	25	0	-9	16	-9	0	25
KP(I,2)	25	-15	2	2	-15	25	0
I=1~49	10	-20	24	-20	10	0	0
	0	0	0	0	0	0	0

表 8-3 行列 KP(I,K) その3 K=3 の場合

	0	0	0	0	0	0	0
ℓ, k, ℓ'	210	-126	70	-35	15	-5	1
3, 5, 2	84	-112	105	-80	50	-24	7
	28	-63	90	-100	90	-63	28
KP(I,3)	7	-24	50	-80	105	-112	84
I=1~49	1	-5	15	-35	70	-126	210
	0	0	0	0	0	0	0

表 8-4 行列 KP(I,K) その4 K=4 の場合

	0	0	0	0	0	0	0
ℓ, k, ℓ'	0	0	0	0	0	0	0
3, 2, 1	0	0	3	-9	18	-30	45
	0	15	-24	27	-24	15	0
KP(I,4)	45	-30	18	-9	3	0	0
I=1~49	0	0	1	0	0	0	0
	0	0	0	0	0	0	0

表 8-5 行列 KP(I,K) その5 K=5 の場合

	0	0	0	0	0	0	0
ℓ, k, ℓ'	0	0	0	0	0	0	0
3, 4, 1	28	-21	15	-10	6	-3	1
	7	-12	15	-16	15	-12	7
KP(I,5)	1	-3	6	-10	15	-21	28
I=1~49	0	0	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	0	0	0

表 8-6 行列 KP(I,K) その6 K=6 の場合

	0	0	0	0	0	0	0
ℓ, k, ℓ'	0	0	0	0	0	0	0
2, 1, 1	0	0	0	1	-3	6	0
	0	0	3	-4	3	0	0
KP(I,6)	0	6	-3	1	0	0	0
I=1~49	0	0	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	0	0	0

表 8-7 行列 KP(I,K) その7 K=7 の場合

	0	0	0	0	0	0	0
ℓ, k, ℓ'	0	0	0	0	0	0	0
2, 3, 1	0	45	-30	18	-9	3	0
	0	15	-24	27	-24	15	0
KP(I,7)	0	3	-9	18	-30	45	0
I=1~49	0	0	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	0	0	0

表 8-8 行列 KP(I,K) その8 K=8 の場合

	0	0	0	0	0	0	0
ℓ, k, ℓ'	0	0	0	0	0	0	0
1, 2, 1	0	0	-6	3	-1	0	0
	0	0	-3	4	-3	0	0
KP(I,8)	0	0	-1	3	-6	0	0
I=1~49	0	0	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	0	0	0

表 8-9 行列 KP(I,K) その9 K=9 の場合

	0	0	0	0	0	0	0
ℓ, k, ℓ'	0	0	0	-4	6	-4	0
2, 2, 2	0	0	-6	1	1	-6	0
	0	-4	-1	4	-1	-4	0
KP(I,9)	0	-6	1	1	-6	0	0
I=1~49	0	-4	6	-4	0	0	0
	0	0	0	0	0	0	0

表 8-10 行列 KP(I,K) その10 K=10 の場合

	0	0	0	0	0	0	0
ℓ, k, ℓ'	0	70	-35	15	-5	1	0
2, 4, 2	0	35	-40	30	-16	5	0
	0	15	-30	36	-30	15	0
KP(I,10)	0	5	-16	30	-40	35	0
I=1~49	0	1	-5	15	-35	70	0
	0	0	0	0	0	0	0

表 8-11 行列 KP(I,K) その11 K=11 の場合

	0	0	0	0	-10	25	-25
ℓ, k, ℓ'	0	0	0	-20	15	0	-25
3, 2, 3	0	0	-24	2	9	-15	-10
	0	-20	-2	16	-2	-20	0
KP(I,11)	-10	-15	9	2	-24	0	0
I=1~49	-25	0	15	-20	0	0	0
	-25	25	-10	0	0	0	0

表 8-12 行列 KP(I,K) その12 K=12 の場合

	0	0	42	-63	54	-30	9
ℓ, k, ℓ'	0	70	-14	-3	32	-49	30
3, 4, 3	42	14	-40	15	1	-32	54
	63	-3	-15	36	-15	-3	63
KP(I,12)	54	-32	1	15	-40	14	42
I=1~49	30	-49	32	-3	-14	70	0
	9	-30	54	-63	42	0	0

表 8-13 行列 KP(I,K) その13 K=13 の場合

	-924	462	-210	84	-28	7	-1
ℓ, k, ℓ'	-462	504	-378	224	-105	36	-7
3, 6, 3	-210	378	-420	350	-225	105	-28
	-84	224	-350	400	-350	224	-84
KP(I,13)	-28	105	-225	350	-420	378	-210
I=1~49	-7	36	-105	224	-378	504	-462
	-1	7	-28	84	-210	462	-924

表 14 計算例 (1) —— CsUF₆ の結晶場効果

```

FOR SLATER, INPUT 1, LIST 2, GERKEN 3, ACTN 4
I*?1
INPUT F(1-10), G(1-10), ZF, ZD, ZP
I*?20*0.,1914.6,2*0.
    0.00000    0.00000    0.00000    0.00000    0.00000
    0.00000    0.00000    0.00000    0.00000    0.00000
    0.00000
    0.00000    0.00000    0.00000    0.00000    0.00000
    0.00000    0.00000    0.00000    0.00000    0.00000
    0.00000
    1914.60000    0.00000    0.00000    0.00000    0    0
CRYSTAL FIELD, OFF 0, OCT 6, TET 4, CUB 8
I*?6
INPUT B4(d), B4(f), B6(f)
I*?0.,6083.4286,3020.
    0.00000  6083.42860  3020.00000

CONFIGURATION ?
I*?1,3,1
    1      3      1
    2J+1 ?
I*?2
MJ= 1/2      N= 3

    2824.105
    -708.067      4399.245      4781.138      0.000
    0.000      0.000      0.000      0.000

NUMBER OF OUTPUT?, NUMBER OF VECTOR?
I*?0,0
E-VAL 1, MEMORY 2, TRANS 3, ION 4
I*?1
    -3385.911    2.724    3.000    0.500      4587.082    3.322    3.000
    7271.145    3.500    3.000    0.500
    1          0          0          0          0
    2J+1 ?
I*?4
MJ= 3/2      N= 4

    -2118.079
    -6272.693      -2443.493      -962.662      1206.533
    0.000      0.000      0.000      0.000

NUMBER OF OUTPUT?, NUMBER OF VECTOR?
I*?0,0
E-VAL 1, MEMORY 2, TRANS 3, ION 4
I*?1
    -8535.705    2.601    3.000    0.500      -3385.911    2.724    3.000
    -1137.782    3.422    3.000    0.500      4587.082    3.322    3.000
    1          0          0          0          0
    2J+1 ?
I*?0

CONFIGURATION ?
I*?0
*

```

表 15 計算例 (2) —— Cr³⁺のエネルギーレベル (その1)

FOR SLATER, INPUT 1, LIST 2, GERKEN 3, ACTN 4
 I*?1
 INPUT F(1-10), G(1-10), ZF, ZD, ZP
 I*?5*0.,1470.,105.,14*0.,273.,0.
 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
 1470.00000 105.00000 0.00000 0.00000 0.00000
 0.00000
 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
 0.00000
 0.00000 273.00000 0.00000 0.00000 0 0
 CRYSTAL FIELD, OFF 0, OCT 6, TET 4, CUB 8
 I*?6
 INPUT B4(d), B4(f), B6(f)
 I*?9000.,0.,0.
 9000.00000 0.00000 0.00000

CONFIGURATION ?
 I*?1,2,3
 1 2 3
 2J+1 ?
 I*?2
 MJ= 1/2 N= 30

-12176.500					
-40383.000	-39837.000	-24700.500	-24241.500	-23688.	
-23142.000	-21433.500	-19576.500	-18018.000	-17472.	

NUMBER OF OUTPUT?, NUMBER OF VECTOR?
 I*?0,0
 E-VAL 1, MEMORY 2, TRANS 3, ION 4
 I*?1

-47624.558	3.454	3.000	1.500	-32672.321	3.380	3.004
-32596.624	3.617	3.012	1.490	-32556.988	3.673	3.003
-29947.989	3.952	3.933	0.522	-29110.069	4.216	3.971
-28988.242	3.780	3.954	0.507	-24668.007	2.868	2.561
-24471.115	3.335	2.537	1.496	-24398.371	3.549	2.516
-22093.380	3.586	3.604	0.511	-17793.599	4.107	3.995
-15013.050	4.501	4.400	0.501	-14422.640	4.171	4.160
-14183.716	4.242	4.107	0.519	-12228.752	3.760	3.626
-11536.218	2.406	1.884	1.493	-11508.090	2.543	1.930
-11388.299	2.756	2.015	1.436	-8463.965	3.197	3.372
-8354.818	3.590	3.377	0.517	-1706.013	2.941	2.876
216.916	4.974	4.726	0.500	340.908	4.714	4.712
3766.514	3.534	3.432	0.500	7793.822	3.550	3.442
10396.607	3.210	2.838	0.500	10517.556	2.795	2.832
27808.468	2.737	2.597	0.500	29591.031	2.201	2.247
5	8	13	7	16		

2J+1 ?
 I*?4
 MJ= 3/2 N= 30

-10363.500					
-27363.000	-26817.000	-25519.500	-23968.500	-23961.	
-22869.000	-21706.500	-21270.000	-19303.500	-17745.	

NUMBER OF OUTPUT?, NUMBER OF VECTOR?
 I*?0,0
 E-VAL 1, MEMORY 2, TRANS 3, ION 4
 I*?1

表 15 計算例 (2) —— Cr³⁺のエネルギーレベル (その 2)

-47624.558	3.454	3.000	1.500	-32730.324	3.160	3.000
-32672.321	3.380	3.004	1.497	-32596.624	3.617	3.012
-29947.989	3.952	3.933	0.522	-29110.069	4.216	3.971
-24697.086	2.808	2.567	1.490	-24668.007	2.868	2.561
-24471.115	3.335	2.537	1.496	-22093.380	3.586	3.604
-21924.949	3.866	3.594	0.519	-15075.197	4.403	4.408
-15013.050	4.501	4.400	0.501	-14183.716	4.242	4.107
-12228.752	3.760	3.626	0.619	-11508.090	2.543	1.930
-11454.306	2.623	1.775	1.500	-11388.299	2.756	2.015
-8354.818	3.590	3.377	0.517	-1706.013	2.941	2.876
-1603.356	3.023	2.832	0.500	340.908	4.714	4.712
1094.320	3.130	3.000	0.500	3483.330	3.517	3.453
3766.514	3.534	3.432	0.500	7793.822	3.550	3.442
10517.556	2.795	2.832	0.500	27808.468	2.737	2.597
29591.031	2.201	2.247	0.500	29751.069	2.675	2.257
5	8	13	7	15		

2J+1 ?

I*?0

CONFIGURATION ?

I*?0

*

表 16 計算例 (3) —— ウラン原子 (f^3d) のエネルギーレベル

FOR SLATER, INPUT 1, LIST 2, GERKEN 3, ACTN 4

I*?4

ATOMIC NUMBER ?

I*?92

213.33333	28.65014	3.06453	93.30000	10.60000
231.60000	16.60000	69.00000	191.20000	218.00000
0.00000				
215.00000	19.70000	3.10000	13.20000	10.20000
190.90000	10.30000	300.00000	1200.00000	3540.00000
0.00000				
1704.00000	1363.00000	2000.00000	0.00000	0 0

CRYSTAL FIELD, OFF 0, OCT 6, TET 4, CUB 8

I*?0

CONFIGURATION ?

I*?2,3,3,2,1

2 3 3 2 1

2J+1 ?

I*?1

MJ= 0/2 N= 386

-6311.114

-21453.209	-21453.209	-20716.808	-20716.808	-18890.
-18890.261	-18356.924	-18356.924	-17783.024	-17783.

NUMBER OF OUTPUT?, NUMBER OF VECTOR?

I*?40,40

E-VAL 1, MEMORY 2, TRANS 3, ION 4

I*?1

-33568.792	6.000	7.738	1.792	-32837.152	5.000	6.659
-29644.677	3.000	4.309	1.492	-29627.222	7.000	7.873
-29148.821	4.000	5.589	1.694	-29093.738	6.000	6.865
-27334.274	5.000	5.844	1.443	-27009.609	4.000	5.020
-26445.070	3.000	4.272	1.739	-26413.699	2.000	3.827
-26397.921	6.000	6.525	1.233	-26079.771	7.000	7.178
-25759.431	8.000	7.982	1.952	-25723.056	0.000	1.253
-25522.030	5.000	5.724	1.779	-25250.415	4.000	4.418
-23738.786	2.000	3.411	1.578	-23561.331	3.000	4.278
-23526.517	7.000	7.582	1.278	-22974.351	8.000	7.314
-22901.930	5.000	5.338	1.700	-22792.488	6.000	6.166
-22437.658	4.000	4.547	1.593	-22297.528	6.000	5.840
-22154.246	9.000	8.078	1.931	-22015.574	1.000	1.701
-21964.322	3.000	3.757	1.639	-21935.786	7.000	6.554
-21871.375	5.000	5.433	1.269	-21429.918	5.000	4.592
-21389.249	3.000	3.606	1.478	-21330.539	2.000	2.252
-20924.799	4.000	5.112	1.767	-20858.607	3.000	3.806
-20638.423	1.000	2.379	1.580	-20470.864	6.000	6.232
-20402.360	4.000	4.649	1.452	-20362.880	4.000	4.556
-20263.104	2.000	2.982	1.510	-20168.401	9.000	7.470
369	16238	16750	1673	2953		

2J+1 ?

I*?0

CONFIGURATION ?

I*?0

*

表 17 計算例 (4) —— $f^3d \rightarrow f^2d^2$ の遷移確率

FOR SLATER, INPUT 1, LIST 2, GERKEN 3, ACTN 4
 I*?4
 ATOMIC NUMBER ?
 I*?92
 213.33333 28.65014 3.06453 93.30000 10.60000
 231.60000 16.60000 69.00000 191.20000 218.00000
 0.00000
 215.00000 19.70000 3.10000 13.20000 10.20000
 190.90000 10.30000 300.00000 1200.00000 3540.00000
 0.00000
 1704.00000 1363.00000 2000.00000 0.00000 0 0

CRYSTAL FIELD, OFF 0, OCT 6, TET 4, CUB 8
 I*?0
 CONFIGURATION ?
 I*?22,3,2,2,2
 2 3 2 2 2
 2J+1 ?
 I*?9
 MJ= 8/2 N= 255

-5009.256					
-19795.729	-18302.429	-18259.840	-18044.435	-17733.	
-16916.429	-16005.729	-15588.029	-14402.682	-13924.	

NUMBER OF OUTPUT?, NUMBER OF VECTOR?
 I*?10,0
 E-VAL 1, MEMORY 2, TRANS 3, ION 4
 I*?3
 WRITE VECTOR FROM ? TO ?
 I*?1,1
 1 1
 READ VECTOR TO ?
 I*?2
 2

1 J= 6.0 E= -33568.792

-25678.449	6.000	1.1178833
-23016.351	5.000	1.5551133
-21923.403	7.000	0.0463046
-21019.084	6.000	0.0064404
-20353.357	5.000	0.0585457
-19410.583	5.000	0.0093156
-19088.680	6.000	0.0305814

1.7072351 1.2116491 0.0646052

2 J= 5.0 E= -32837.152

-25678.449	6.000	0.4213022
-23387.023	4.000	0.2375795
-23016.351	5.000	0.6655143
-21019.084	6.000	0.0107575
-20353.357	5.000	0.0000224
-20053.514	4.000	0.0434251
-19412.431	4.000	0.2252392
-19410.583	5.000	0.0090908
-19088.680	6.000	0.0011598

1.7946332 0.7607995 0.4652397

表 18 計算例 (4) —— 計算例 (4) と同じ遷移 ただし $M_J = 5$

2

2

1 J= 6.0 E= -33568.792

-25678.449	6.000	1.1178833
-23016.351	5.000	1.5551133
-21923.403	7.000	0.0463046
-21019.084	6.000	0.0064404
-20353.357	5.000	0.0585457
-19410.583	5.000	0.0093156
-19088.680	6.000	0.0305814
-18629.553	7.000	0.0066981
-18470.455	6.000	0.0151295

1.7072275 1.2116507 0.0646052

2 J= 5.0 E= -32837.152

-25678.449	6.000	0.4213022
-23016.351	5.000	0.6655143
-21019.084	6.000	0.0107575
-20353.357	5.000	0.0000224
-19410.583	5.000	0.0090908
-19088.680	6.000	0.0011598
-18470.455	6.000	0.0155790

0.0000000 0.7608006 0.4652379

103 1510 1665 1536 2446

★

表 20 計算例 (5) —— f^3p のイオン化確率 (その 1)

FOR SLATER, INPUT 1, LIST 2, GERKEN 3, ACTN 4

I*?2

LIST NO ?

I*?2

LIST NO= 2

213.00000	29.00000	3.00000	0.00000	0.00000
0.00000	0.00000	0.00010	0.00000	0.00000
0.00000				
0.00000	0.00000	0.00000	0.00010	0.00010
0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
0.00000				
1700.00000	0.00000	0.00010	0.00000	0 0

CRYSTAL FIELD, OFF 0, OCT 6, TET 4, CUB 8

I*?0

CONFIGURATION ?

I*?2,3,3,1,1

2 3 3 1 1

2J+1 ?

I*?11

MJ= 10/2 N= 95

-7075.341				
-23697.010	-23697.000	-22847.000	-15749.008	-15749.
-15479.002	-14347.000	-14115.008	-14115.000	-13779.

NUMBER OF OUTPUT?, NUMBER OF VECTOR?

I*?30,0

E-VAL 1, MEMORY 2, TRANS 3, ION 4

I*?4

READ VECTOR TO ?

I*?2

2

1 J= 5.0 E= -29511.706

-26447.171	5.000	0.8485575	> 4.5
-26447.163	5.000	0.1502403	
-22089.565	5.000	0.0005713	> 5.5
-22089.564	5.000	0.0001207	
-18317.869	5.000	0.0001147	6.5
-16541.025	5.000	0.0000987	> 4.5
-16541.022	5.000	0.0000483	
-14047.337	5.000	0.0000076	3.5
-11538.346	5.000	0.0000143	
-10795.941	5.000	0.0000012	3.5
-10795.937	5.000	0.0000074	> 4.5

0.0000000 0.9999998 0.0000000

表 20 計算例 (5) —— f^3p のイオン化確率 (その 2)

2 J = 5.0 E = -26039.049

-26447.171	5.000	0.1483733
-26447.163	5.000	0.8101817
-22089.565	5.000	0.0261383
-22089.564	5.000	0.0128050
-18317.869	5.000	0.0001986
-16541.025	5.000	0.0012367
-16541.022	5.000	0.0007722
-14047.337	5.000	0.0001049
-11538.346	5.000	0.0000458
-10795.941	5.000	0.0000007
-10795.937	5.000	0.0000439
		0.0000000 0.9999998 0.0000000

39

236

200

237

424

*

表 21 拡大使用におけるパラメーターの収納先

	f^n_{dps}	$f^n_{ds's}$	$f^n_{dd's}$	$f^n f'$	$f^n f' ds$	$d^n d'$
1	$f2f$	$f2f$	$f2f$	$f2f$	$f2f$	
2	$f4f$	$f4f$	$f4f$	$f4f$	$f4f$	
3	$f6f$	$f6f$	$f6f$	$f6f$	$f6f$	
4	$f2d$	$f2d$	$f2d$		$f2d$	
5	$f4d$	$f4d$	$f4d$		$f4d$	
6	$d2d$		$f2d'$	$f2f'$	$f2f'$	$d2d$
7	$d4d$		$f4d'$	$f4f'$	$f4f'$	$d4d$
8	$f2p$		$d2d'$	$f6f'$	$f6f'$	$d2d'$
9	$d2p$		$d4d'$	$f2f'(G)$	$f2f'(G)$	$d4d'$
10	$p2p$		$d2d'(G)$	$f4f'(G)$	$f4f'(G)$	$d2d'(G)$
11			$d4d'(G)$	$f6f'(G)$	$f6f'(G)$	$d4d'(G)$
1	$f1d$	$f1d$	$f1d$		$f1d$	
2	$f3d$	$f3d$	$f3d$		$f3d$	
3	$f5d$	$f5d$	$f5d$		$f5d$	
4	$f2p$		$f1d'$		$f'1d$	
5	$f4p$		$f3d'$		$f'3d$	
6	$d1p$		$f5d'$		$f'5d$	
7	$d3p$					
8	$f3s$	$f3s$	$f3s$		$f3s$	
9	$d2s$	$d2s$	$d2s$		$d2s$	
10	$p1s$	$f3s'$			$f'3s$	
11		$d2s'$	$d'2s$			
ZF	f	f	f	f	f	
ZD	d	d	d		d	d
ZP	p		d'	f'	f'	d'
ZC						
NT	0	3	3	2	2	2
MT	0	$n+2$	$n+2$	$n+1$	$n+1$	$n+1$

表 22 拡大使用の計算例 —— f^4 のイオン化

²
 LIST NO ?
 I*?4
 LIST NO= 4
 176.51000 30.79600 3.21500 0.00000 0.00000
 0.00010 0.00010 0.00010 0.00010 0.00010
 0.00010
 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
 0.00000
 1623.00000 0.00000 0.00000 0.00000 2 4
 CRYSTAL FIELD, OFF 0, OCT 6, TET 4, CUB 8
 I*?0
 CONFIGURATION ?
 I*?2,3,3,3,1
 2 3 3 3 1
 2J+1 ?
 I*?9
 MJ= 8/2 N= 317
 -5204.140 -21395.000 -21394.887 -20583.500 -20583.350 -17410.
 -17410.901 -15898.154 -15898.082 -15123.386 -15123.
 NUMBER OF OUTPUT?, NUMBER OF VECTOR?
 I*?100,0
 E-VAL 1, MEMORY 2, TRANS 3, ION 4
 I*?4
 READ VECTOR TO ?
 I*?1
 1
 1 J=4.0 E= -40253.859
 -23970.051 4.000 1.4122569
 -23969.883 4.000 0.8627779
 -19844.692 4.000 0.0083709
 -19844.651 4.000 0.2649811
 -17297.091 4.000 0.0920602
 -17297.034 4.000 0.2655797
 -16279.645 4.000 0.0007963
 -16279.583 4.000 0.0121848
 -14576.523 4.000 0.0021347
 -14576.415 4.000 0.0021199
 -14523.360 4.000 0.0059246
 -14523.321 4.000 0.5064081
 -13389.292 4.000 0.0002368
 -13389.210 4.000 0.0157181
 -13191.832 4.000 0.1255248
 -13191.764 4.000 0.2627042
 -13169.645 4.000 0.0005346
 -12800.744 4.000 0.0009575
 -12800.678 4.000 0.0016972
 -11176.142 4.000 0.0072374
 -11176.134 4.000 0.1261864
 -9756.614 4.000 0.0002490
 -9756.547 4.000 0.0000204
 -9031.088 4.000 0.0002068
 0.0000000 3.9999999 0.0000000
 287 8762 6519 9190 13964

*

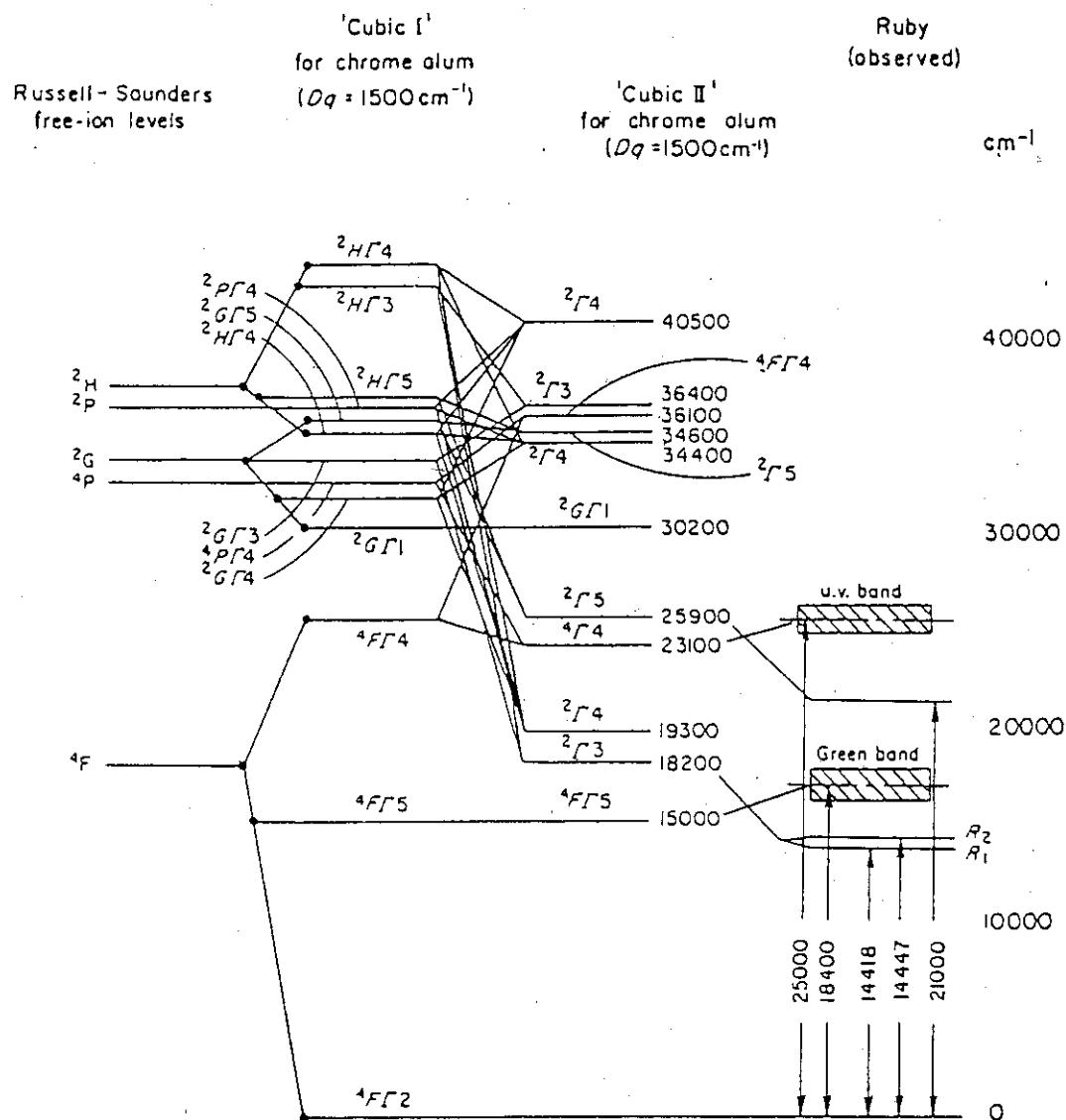


FIG. 16.3. Green and violet absorption bands of ruby seen against the background of other sublevels produced by splitting of the Cr^{3+} Russell-Saunders states by a cubic crystal field. Cubic I: weak crystal-field perturbation; Cubic II: simultaneous perturbation by electrostatic repulsion and crystal field.

図2 Cr^{3+} のエネルギーレベル図
(H.Theissing & P.J.Caplan, 1966)

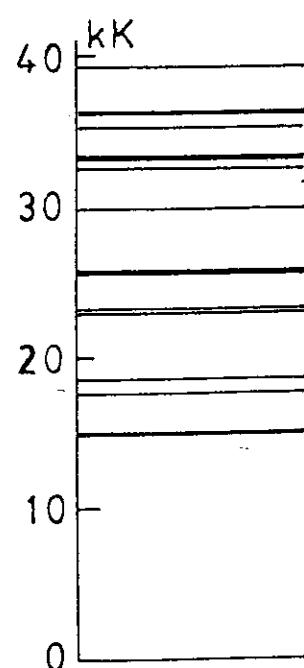


図3 Cr^{3+} のエネルギーレベル図
(本コードでの計算結果)

付表 F.Gerken の用いたパラメータ

-GERKEN-

Z	F2	F4	F6	ZF
59	305.220	46.277	4.435	740.75
60	321.827	46.276	4.713	884.58
61	330.069	48.046	4.631	942.69
62	338.311	49.816	4.548	1000.80
63	364.476	56.719	5.423	1157.30
64	369.608	56.241	5.641	1326.00
65	384.997	57.746	5.774	1450.00
66	401.589	60.802	6.012	1709.50
67	407.687	60.501	6.275	1932.00
68	419.770	65.059	6.770	2141.30
69	440.814	66.830	7.310	2380.70
70	461.716	70.729	7.804	2628.70
91	165.840	28.086	2.874	1350.00
92	176.512	30.796	3.215	1623.00
93	200.006	33.528	3.384	1932.60
94	228.430	39.050	3.846	2272.20
95	231.680	34.729	3.999	2593.30
96	251.593	40.545	4.306	2876.10
97	266.360	40.763	4.537	3252.80
98	269.422	41.034	4.606	3601.70
99	288.517	43.279	4.905	4014.70
100	310.898	47.208	5.261	4450.00
101	323.700	49.273	5.474	4900.00

-ACTN-

91	199.111	26.740	2.860	1550.00
92	213.333	28.650	3.065	1704.00
93	227.556	30.560	3.269	1866.00
94	241.778	32.470	3.473	2036.00
95	256.000	34.380	3.677	2214.00
96	270.222	36.290	3.882	2400.00
97	284.444	38.200	4.086	2594.00
98	298.667	40.110	4.290	2796.00
99	312.889	42.020	4.495	3006.00
100	327.111	43.930	4.699	3224.00
101	341.333	45.840	4.903	3450.00