

镧系元素钍到镱的 5f 电子效应

朱正和[†] 蒙大桥

(四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

(2010 年 11 月 2 日收到; 2010 年 11 月 24 日收到修改稿)

基于全对称群的 Dirac 方程, 通过计算研究镧系元素钍(Th)到镱(Es)的 5f 电子效应. 离域效应的定义与量子力学相合. 离域能与原子体积两者的变化趋势是相反方向. 对比能隙[$= E(\text{LUMO}) - E(\text{HOMO})$]和原子体积与原子序数的关系, 两者互为源和像, 是一种 1—1 映射. 这也是与 5f 电子离域效应有关.

关键词: Dirac 方程, 镧系元素, 离域效应, 能隙

PACS: 03. 65. Pm, 32. 10. Dk, 31. 15. Xh

1. 引言

用非相对论理论研究铀和钍原子及其化合物的结构和性质开始于 90 年代^[1-6]. 然而, 非相对论理论有一定的限制, 没有反应相对论效应, 这对重元素特别重要, 例如, 如果以氧原子的相对论和非相对论的能量差为 1, 则铀原子的相应能量差为 46166, 对于铀, 相对论的和非相对论的能量的差占总能量的 0. 0872, 即 8. 72%. 当然, 这会导致结构和性质的差异. 如果是全电子计算铀和钍原子, 则耗时是很大的, 而且对每个原子都要有相应的有效势, 这又有一定限制. 此外, 非相对论不可能得到正电子能级的解, 只能得到负电子能级的解等, 并且, 非相对论理论没有反应时间反转的对称性. 开展用全相对论理论研究镧系原子及其化合物的结构与性质, 正好有其独特优点.

在非相对论中, 哈密顿算符不含自旋, 即自旋与空间的对称性分开, 正如 LS 耦合中, 轨道角动量和自旋角动量是两个独立的运动常数. 而在相对论中, 自旋对称已失去意义. 例如, 在非相对论中, H_2O 是 C_{2v} 群, 而在相对论中, 要由双群 C'_{2v} 代替, 并引入新元素 \bar{E} , 对称元素增加一倍, 而不可约表示数增加一个, 这第五个不可约表示称为费密子 (fermion) 不可约表示, 它可由费密函数展开. 而单群 C_{2v} 的不可约表示称为玻色子不可约表示. 四分量相对论的对称性是双群, 已用于研究高离化原子

的结构^[7-10].

如果在四分量的相对论中, 引入时间反转算符 \hat{K} , 而 \hat{K} 是反酉算符, 即由于同时出现酉算符和反酉算符, 这时不可能出现两个算符之积由两个相应的酉矩阵的积来表示, 即得不到群的不可约酉表示; 但是, 仍然可构成一个矩阵的集合, 它称为共表示 (corepresentation), 可以证明, 仍然可能蜕变为不可约表示^[11-14]. 同时包含了空间的对称性和时间反转对称性的群, 称为全对称群; 而基于全对称群的相对论, 称为全相对论

2. 基本理论

时间反转算符: 时间反转算符或称为 Kramer 算符 \hat{K} , 其定义为

$$\hat{K}\psi(r, t) = \psi^*(r, -t), \quad (1)$$

如哈密顿算符 \hat{H} 为 r 的实函数, 则有

$$\begin{aligned} \hat{K}\hat{H}(r)\psi(r, t) &= \hat{H}^*(r)\psi^*(r, -t) \\ &= \hat{H}(r)\psi^*(r, -t) \\ &= \hat{H}\hat{K}\psi(r, t), \end{aligned} \quad (2)$$

即是

$$[\hat{H}, \hat{K}] = 0, \quad (3)$$

这表示态对时间反转不变, 或称为 \hat{K} 与 \hat{H} 有相同的本征函数.

可以证明时间反转算符 \hat{K} 是反酉算符^[15, 16], 即

[†]E-mail: zhuxm@scu.edu.cn

$$\langle \hat{K}\psi | \hat{K}\phi \rangle = \langle \psi | \phi \rangle^* = \langle \phi | \psi \rangle, \quad (4)$$

同也是反线性算符.

Kramer 定理^[15]:可以证明如, $\hat{K}^2 = -1$, 这对应 J 值为半正数, 即为费密子, 则时间反转至少产生新的双重简并; 如 $\hat{K}^2 = +1$, 这对应 J 值为整数, 玻色子, 时间反转不产生新的双重简并.

对不含时间的 Dirac 方程, 算符为

$$\hat{h}_D \psi = E\psi; \hat{h}_D = \beta' mc^2 + c(\alpha \cdot \hat{p}) + \hat{V}, \quad (5)$$

$$\alpha = \begin{bmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{bmatrix}; \beta' = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 2I_2 \end{bmatrix}; I_2 = 2 \times 2, \quad (6)$$

I_2 是单位矩阵泡利自旋矩阵为

$$\sigma_x = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}; \sigma_y = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}; \sigma_z = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}, \quad (7)$$

如果 $\hat{V}=0$, 则为自由电子的 Dirac 方程.

时间反转算符的等价方式定义: 我们用另一种, 即由 Kramer 定理来定义时间反转算符, 如 $\hat{K}^2 = -1$, 则有 $\hat{K}^2 \phi = -\phi = \bar{\phi}$, 即两次时间反转之后, 状态复原, 但波函数反号; 如 $\hat{K}^2 = +1$, 则有 $\hat{K}^2 \phi = \phi$, 即两次时间反转之后, 状态复原, 但波函数不反号.

因而, 可以用 Kramer 对基组, 即 $\{\phi\}$ 和 $\{\bar{\phi}\}$ 来展开算符.

这时, 单电子算符^[17-19]

$$\hat{h}_D = \begin{pmatrix} A & B \\ -B^* & A^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \hat{V} & -ic\hat{d}_z & 0 & -ic\hat{d}_- \\ -ic\hat{d}_z & -2mc^2 + \hat{V} & -ic\hat{d}_- & 0 \\ 0 & -ic\hat{d}_+ & \hat{V} & ic\hat{d}_z \\ -ic\hat{d}_+ & 0 & ic\hat{d}_z & -2mc^2 + \hat{V} \end{pmatrix}, \quad (8)$$

式中

$$\hat{d}_z = \frac{\partial}{\partial z}, \hat{d}_\pm = \frac{\partial}{\partial x} \pm i \frac{\partial}{\partial y}. \quad (9)$$

很容易得知

$$A = \begin{pmatrix} \hat{V} & -ic\hat{d}_z \\ -ic\hat{d}_z & -2mc^2 + \hat{V} \end{pmatrix} = A^+, \quad (10)$$

$$B = \begin{pmatrix} 0 & -ic\hat{d}_- \\ -ic\hat{d}_- & 0 \end{pmatrix} = -B^+ = \begin{pmatrix} 0 & -ic\hat{d}_+ \\ -ic\hat{d}_+ & 0 \end{pmatrix}. \quad (11)$$

这就是说, A 是厄密的, 即用它作用后, 波函数不反号; B 是反厄密的, 即用它作用后, 波函数反号. 这时, 有两组 Kramer 对基组, Dirac 算符 \hat{h}_D 体现时间反转对称性.

很容易证明, \hat{h}_D 可表示为^[17-19]

$$\hat{h}_D = I_2 \otimes \begin{pmatrix} \hat{V} & 0 \\ 0 & -2mc^2 + \hat{V} \end{pmatrix} - c \check{i} \otimes \begin{pmatrix} 0 & \hat{d}_z \\ \hat{d}_z & 0 \end{pmatrix} - c \check{j} \otimes \begin{pmatrix} 0 & \hat{d}_y \\ \hat{d}_y & 0 \end{pmatrix} - c \check{k} \otimes \begin{pmatrix} 0 & \hat{d}_x \\ \hat{d}_x & 0 \end{pmatrix}, \quad (12)$$

这时 Dirac 算符表示为四元数.

四元数代数^[20]: 四元数代数由 Hamilton 和 Frobenius 所发展, 但是, 很晚的时间开始有限地应用于量子力学. 四元数可表示为

$$q = \sum_{\lambda=0}^3 V_\lambda e_\lambda = V_0 + V_1 \check{i} + V_2 \check{j} + V_3 \check{k}, \quad (13)$$

式中,

$$e_1 = \check{i} \leftrightarrow i\sigma_z; e_2 = \check{j} \leftrightarrow i\sigma_y; e_3 = \check{k} \leftrightarrow i\sigma_x, \quad (14)$$

式中, $\check{i}, \check{j}, \check{k}$ 为四元数的单位数, i 为虚单位, V_0, V_1, V_2 和 V_3 是实数, σ_z, σ_y 和 σ_x 为(7)式中泡利自旋矩阵. 四元数实为三维复空间和一维实空间所构成的四维向量空间. 由(7)到(11)式可知, 四元数代数的使用建立了与时间反转对称性的联系. 包含了空间的对称性和时间反转对称性的群, 称为全对称群, 其表示称为它称为共表示(corepresentation). (12)式是 \hat{h}_D 的四元数表示, 即为全对称群的 Dirac 算符.

四元数代数形式的 Dirac 方程

$${}^q \hat{h}_D {}^q \psi = E {}^q \psi. \quad (15)$$

3. 铜系元素 5f 电子的离域效应

电子在方势阱中的能量随势阱的边长增长而降低, 即随体积增大而降低, 这称为离域效应. 例如, 在丁二烯中两对束缚较弱的价层 π 电子并不定域在两个碳原子之间, 而是离域在四个碳原子之

间,并且随烯烃或炔烃的长度增加而降低. 对于原子,其结合较弱的价电子分别离域在 3,5 和 7 个 p, d 和 f 轨道上,使原子的能量降低. 例如,对 Pu, Pu₂, Pu₃ 和 Pu₄, 分别有 6, 12, 18 和 24 个未配对电子,导致其多重性分别为 7, 13, 19 和 25 重态. 因为,球谐函数是波函数,更是不可约张量算符,它与 Racah 规一化球谐算符的关系为

$$C_q^k(\theta, \phi) = \left(\frac{4\pi}{2k+1}\right)^{1/2} Y_q^k(\theta, \phi),$$

可以证明^[21], 交换积分 K_{ii} 或 K_{ij} 可用 Racah 算符标积的矩阵来表示为

$$\begin{aligned} K_{ii} &= \sum_k \langle ULM_L | (C_1^k \cdot C_2^k) | ULM' \rangle \\ &\quad * \int_0^\infty \int_0^\infty \left(\frac{r_1^k}{r_2^{k+1}}\right) [R(1)(2)]^2 r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 \\ &= \sum_k (-1)^{2l+l} \left\{ \begin{matrix} l & l & k \\ l & l & L \end{matrix} \right\} \langle lC^k l \rangle^2 F^k. \quad (16) \end{aligned}$$

式中 F^k 是径向积分. 反平行自旋的电子的交换积分始终为零,而平行自旋的电子的交换积分始终为正,从而导致系统能量降低,这对镧系元素是非常特征的. 此外,对于电子组态分别为 p³, d⁵ 和 f⁷ 时,分别有 3, 10 和 21 个交换积分. 即是说,对于含有 5f 电子的镧系元素,交换积分数目最多.

反映离域效应的一种性质,是镧系元素的原子体积的极特殊的变化,对 U, Np 和 Pu,其原子体积

最小,而镧系两端元素的原子体积都明显增大. 这个事实已熟知 50 多年了^[22],一般归因于 5f 电子;但是没有量化的解释,因为对镧系元素的计算,使用非相对论理论有一定困难,而应用相对论理论,就更有困难. 首先要定义镧系元素 5f 电子的离域效应. 本文定义离域效应为含有 5f 电子的开壳层的原子能量与相应闭壳层原子能量差. 例如,对原子序数为 96 的镅原子,其电子组态为 [Rn]5f⁷6d¹7s², 开壳层为.. 5f⁷6d¹,而选价电子为 12 个的电子层为闭壳层,用全对称群的相对论理论计算,两者的差定义为离域效应. 而对于原子序数为奇数的原子,例如,原子序数为 97 的锫原子,其电子组态为 [Rn] 5f⁹6d⁰7s²,其开壳层为.. 5f⁹6d⁰,这时价电子为 13 个的电子层为不可能闭壳层,因而取价电子为 12 个的电子层为闭壳层和价电子为 14 个的电子层为闭壳层,计算两者的能量,平均后为价电子为 13 个的电子层闭壳层能量,再计算离域效应.

本文用 Dirac08^[23] 程序的 DIRRCI 方法^[24],基集合为 dyall.v2z. 计算结果列在表 1 中.

在表 1 中, $E(0)$ 为开壳层的原子能量, $E(C)$ 为原子序数为偶数的闭壳层的原子能量, $\bar{E}(C)$ 为原子序数为奇数的闭壳层的平均原子能量, n_f 为未配对 5f 电子数, $\frac{E(0) - E(C)}{n_f}$ 即为 5f 电子的离域效应. 在表 2 中,列出镧系元素的原子体积.

表 1 镧系元素 5f 电子的离域效应

原子	开壳层	$E(0)/\text{a. u.}$	$E(C), \bar{E}(C) / \text{a. u.}$	$\frac{E(0) - E(C)}{n_f} / \text{a. u.}$
Th(90)	.. 5f ⁶ 6d ²	-13620. 517517790757	-12374. 801204791220	-1245. 716
Pa(91)	.. 5f ² 6d ¹	-14796. 683231278474	-13120. 3919541644725	-838. 1456
		($E^- = -13539. 701695854670$;	$E^+ = -12701. 082212474275$)	
U(92)	.. 5f ³ 6d ¹	-16144. 627539747069	-13892. 607942867249	-750. 67320
Np(93)	.. 5f ⁴ 6d ¹	-17528. 859323895791	-14677. 528473216673	-712. 8327
		($E^- = -15102. 406099534057$;	$E^+ = -14252. 650846899289$)	
Pu(94)	.. 5f ⁶ 6d ⁰	-17774. 061100357463	-15489. 786072322942	-380. 7125
Am(95)	.. 5f ⁷ 6d ⁰	-19392. 23150257	-16302. 6429671548235	-514. 9314
		($E^- = -16720. 330446085311$;	$E^+ = -15884. 955488224336$)	
Cm(96)	.. 5f ⁷ 6d ¹	-20016. 18893998854	-17142. 603379983761	-410. 5122
Bk(97)	.. 5f ⁹ 6d ⁰	-20239. 398514479148	-17995. 6969775468445	-448. 74031
		($E^- = -18418. 069034542194$;	$E^+ = -17573. 324920551495$)	
Cf(98)	.. 5f ¹⁰ 6d ⁰	-21436. 968433987331	-18876. 598815095775	-640. 092 4
Es(99)	.. 5f ¹¹ 6d ⁰	-21863. 337947053966	-19771. 3671510747335	-697. 3236
		($E^- = -20198. 615074977661$;	$E^+ = -19344. 119227171806$)	

表2 锕系元素的原子体积^[25]

原子	Th(90)	Pa(91)	U(92)	Np(93)	Pu(94)	Am(95)	Cm(96)	Bk(97)	Cf(98)	Es(99)
V/ml	19.80	14.98	12.49	11.59	12.04	17.63	18.05	16.84	16.50	28.52

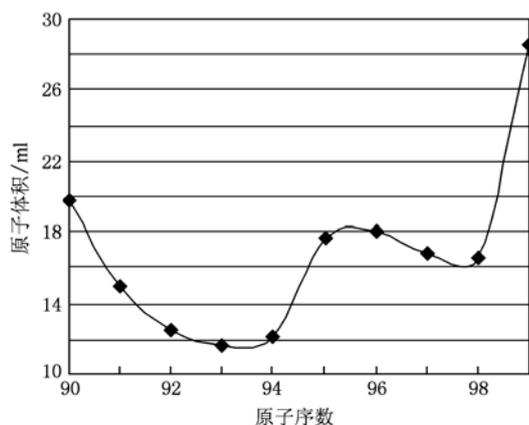


图1 锕系元素的原子体积

将离域效应与原子体积作图,见图2.从图中,可以看出 Pu(94)的原子体积最小,而对应的离域能最大,而且离域能与原子体积两者的变化趋势是向相反地.离域能不等于原子体积.当然,离域能效应的确定还有一定难度,因为在开壳层中,不仅 f 电子有离域效应,而且 d 电子也有离域效应,如何将两者分开,还是有困难.

4. 最高占据轨道和最低空轨道之间的能隙

用同样方法计算了锕系元素的最高占据轨道 (HOMO) 和最低空轨道 (LUMO) 之间的能隙

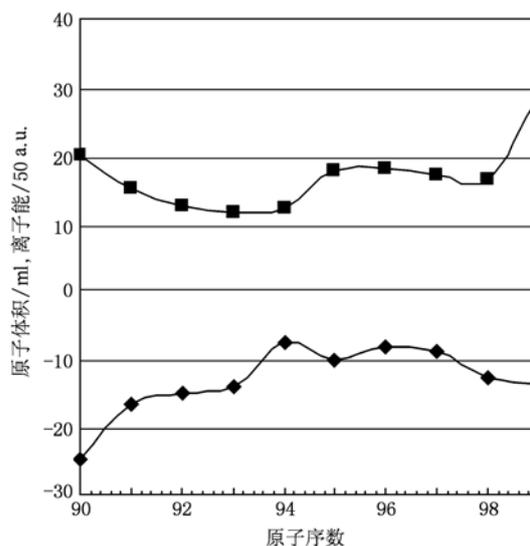


图2 锕系元素的离化能与原子体积

[$E(\text{LUMO}) - E(\text{HOMO})$],见表3.它反映了某些值得注意的特点.作为对比,同时给出了从硼到氟原子的最高占据轨道和最低空轨道之间的能隙,见表4.

在非相对论理论的计算和含 p 电子的相对论理论计算中(见表4),最高占据轨道和最低空轨道之间的能隙一般都为正值;而当含 5f 电子的相对论理论计算中能隙的变化体现了某些规律.对于 Th 能隙为零,这表明电子激发更高能级轨道是自由的,体现了离域效应.而从 Th 到 Np,能隙逐渐增大,

表3 锕系元素的最高占据轨道和最低空轨道之间的能隙

	$E/\text{a. u.}$	$E(\text{LUMO})/\text{a. u.}$	$E(\text{HOMO})/\text{a. u.}$	能隙/a. u.	
Th(90)	.. $6s^2 5f^0 6d^2 7s^2$	-13620.517517790757	-932.986850 (E1u)	-932.986850 (E1u)	0.0000
Pa(91)	.. $6s^2 5f^2 6d^1 7s^2$	-14796.683231278474	-941.532499 (E1u)	-955.934923 (E1u)	14.4024
U(92)	.. $6s^2 5f^3 6d^1 7s^2$	-16144.627539747069	-465.205925 (E1g)	-963.441609 (E1u)	498.235
Np(93)	.. $6s^2 5f^4 6d^1 7s^2$	-17528.859323895791	-469.243223 (E1g)	-970.106621 (E1u)	500.86
Pu(94)	.. $6s^2 5f^6 6d^0 7s^2$	-17774.061100357463	-478.252009 (E1g)	-475.503261 (E1u)	-2.74875
Am(95)	.. $6s^2 5f^7 6d^0 7s^2$	-18358.507362561108	-486.59850557 (E1)	-435.39442577 (E1u)	-51.2041
Cm(96)	.. $6s^2 5f^7 6d^1 7s^2$	-20016.188939998854	-490.515016 (E1g)	-436.716921 (E1u)	-53.7890
Bk(97)	.. $6s^2 5f^9 6d^0 7s^2$	-20239.398514479148	-500.497340 (E1g)	-443.272099 (E1u)	-57.2252
Cf(98)	.. $6s^2 5f^{10} 6d^0 7s^2$	-21436.968433987331	-506.576672 (E1g)	-446.236341 (E1u)	-60.3403
Es(99)	.. $6s^2 5f^{11} 6d^0 7s^2$	-21863.337947053966	-517.763073 (E1g)	-270.175576 (E1u)	-247.587

这表明电子激发到更高的轨道能级是逐渐困难,这表明逐渐定域化. 而当从 Pu 到 Es, 能隙为负,且逐渐减小, 这表明电子激发到更高的轨道能级是逐渐容易,这表明逐渐离域化. 这是锕系元素的特点,同样与 5f 电子的离域效应有关. 从图 2 可以更明显看

到,对于 Np 到 Pu 之间, 能隙最大, 离域效应最小, 所以原子体积最小. 对 98 (Cf) 和 99 (Es) 号元素开始, 能隙负得越多. 如果对比图 3 与图 1, 即对比能隙和原子体积于原子序数的关系, 几乎互为源和像, 是一种 1—1 映射.

表 4 硼到氟原子的最高占据轨道和最低空轨道之间的能隙(基集合 cc-pVDZ)

		$E/a. u.$	$E(\text{LUMO})/a. u.$	$E(\text{HOMO})/a. u.$	能隙/a. u.
B	$1s^2 2s^2 2p^1$	-24.365066796634650	1.67780842 (E1u)	-0.20617584 (E1u)	1.88398
C	$1s^2 2s^2 2p^2$	-37.612879416357814	1.39456207 (E1u)	-0.35151815 (E1u)	1.746080
N	$1s^2 2s^2 2p^3$	-54.303368894079128	1.19527723 (E1u)	-0.48461927 (E1u)	1.679896
O	$1s^2 2s^2 2p^4$	-74.801166939033578	1.05562971 (E1u)	-0.60689603 (E1u)	1.662526
F	$1s^2 2s^2 2p^5$	-99.450905346174636	0.95431353 (E1u)	-0.72646015 (E1u)	1.680774

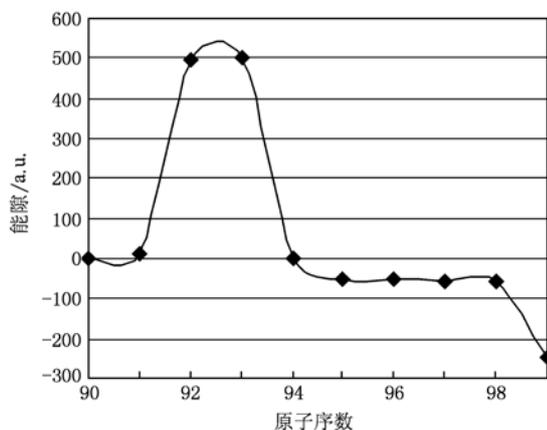


图 3 能隙与原子序数

5. 结 论

1. 锕系元素 Th 到 Es 的原子体积与离域效应有关. 当离域效应大时, 即所定义的离域能负得越

多, 原子体积越大; 当离域效应最小时, 则原子体积最小. 这与量子力学关于离域效应的定义符合. 引起离域效应的主要原因是锕系元素的 5f 电子, 但是, 6d 电子也有一定影响. 从图 2 中, 可以看出 Pu (94) 的离域能最大, 即负得最少, 而体积最小. 比较图 2 的整体图形, 可以看出, 离域能与原子体积两者的变化趋势是向相反地. 当然, 离域能不等于原子体积, 离域能效应的确定还有一定难度, 因为在开壳层中, 不仅 5f 电子有离域效应, 而且 d 电子也有离域效应, 如何将两者分开, 还是有困难.

2. 如果对比能隙和原子体积于原子序数的关系, 几乎互为源和像, 是一种 1—1 映射. 这也是与 5f 电子的离域效应有关.

3. 因为锕系元素 Th 到 Es 的原子体积与离域效应有关, 所以, 可以预料原子半径也与离域效应有关. 实际上, 原子的极化率和磁性质等也与离域效应有关.

[1] Wang H Y, Zhu, Gao T, Fu Y B 2000 *Molecular Physics* **13** 875

[2] Meng D Q, Zhu Z H, Jiang G 2002 *J. Molec. Struct.* **610** 241

[3] Meng D Q, Jiang G, Liu X Y, Zhu Z H 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1268 (in Chinese) [蒙大桥、蒋刚、刘晓亚、朱正和 2001 物理学报 **50** 1268]

[4] Gao T, Wang H Y, Yi Y G, Tang M L, Zhu Z H 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 2222 (in Chinese) [高涛、王红艳、易有根、唐明亮、朱正和 1999 物理学报 **48** 2222]

[5] Wang H Y, Gao T, Yi Y G, Tang M L, Zhu Z H 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 2215 (in Chinese) [王红艳、高涛、易有根、唐明亮、朱正和 1999 物理学报 **48** 2215]

[6] Li Q, Zhu Z H, Fu Y B 2002 *J. Molec. Struct.* **578** 177

[7] Qing B, Cheng C, Gao X, Zhang X L, Li J M 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4547 (in Chinese) [青波、程诚、高翔、张小乐、李家明 2010 物理学报 **59** 4547]

[8] Chen B, Zhu Z H 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2145 (in Chinese) [陈波、朱正和 2003 物理学报 **52** 2145]

[9] Yi Y G, Wang R, Li X D, Wang H Y, Zhu Z H 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1953 (in Chinese) [易有根、汪蓉、李向东、王红艳 2000 物理学报 **49** 1953]

[10] Sheng Y, Jiang G, Zhu Z H 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 0501 (in Chinese) [盛勇、蒋刚、朱正和 2002 物理学报 **51** 0501]

[11] Landu L D, Lifshitz F M 1997 *Quantum Mechanics*, Butterworth

- [12] Luding W, Falter C 1996 *Symmetries in Physics* (Berlin: Springer-Verlag Heidelberg)
- [13] Tinkham M 1964 *Group Theory and Quantum Mechanics* (New York; McGraw-Hill)
- [14] Berengut J C, Flambaum V V, Kozlov M G 2006 *Physical Review A* **73** 012504
- [15] Zhu Z H 2007 *Atomic and Molecular Reaction Statics* (Beijing: Science Press) (in Chinese) [朱正和 2007 原子分子反应静力学(北京:科学出版社)]
- [16] Cornwell J F 1994 *Group Theory in Physics* (London: Academic Press)
- [17] Saue T, Jensen H J Aa 1999 *J. Chem. Phys.* **111** 6211
- [18] Saue T, Jensen H J Aa 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 5
- [19] Fleig T, Visscher L 2005 *Chem. Phys.* **311** 113
- [20] Charlie H 1976 *Introduction to Mathematical Physics*, Prentice-Hall, INC. Englewood Cliffs, New Jersey
- [21] L. Silver Brian 1976 *Irreducible Tensor Methods* (Academic Press, New York)
- [22] Hecker Siegfried S 2001 *The complex world of plutonium Science*, Materials Research Society (MRS) Bulletin, 672-678
- [23] Jensen H J A, Saue T, Visscher L, DIRAC08
- [24] Saue T, Helgaker T 2002 *J. Comput. Chem.* **23** 814
- [25] Young D A 1991 *Phase Diagrams of the Elements* (University of California Press) 264—267

The delocalization effect of 5f electrons for the actinide elements Th to Es

Zhu Zheng-He Meng Da-Qiao

(Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

(Received 2 November 2010; revised manuscript received 24 November 2010)

Abstract

The present work devotes to study the delocalization effect of 5f electrons for the actinide elements Th to Es using the quantum mechanical calculation based on the full symmetry group. Follow the definition of quantum mechanics for delocalization effect, it is founded that the variation of the delocalization energy and atomic volume for elements Th to Es is in the opposite tendency each other. The energy gap of HOMO- LUMO and atomic volume for elements Th to Es is nearly the 1 to 1 mapping, and they are the source and image one another.

Keywords: Dirac, actinides, delocalization effect, energy gap

PACS: 03.65.Pm, 32.10.Dk, 31.15.Xh

† E-mail: zhuxm@scu.edu.cn