

## 2P095 フランシウム, ラジウムのモデル内殻ポテンシャルの開発とその応用

(九大院総理工) ○安島英孝, 三好永作

【はじめに】 われわれはこれまでモデル内殻ポテンシャル(MCP)をラドンまでのすべての原子について開発してきた。MCP法は、他の有効内殻ポテンシャル(ECP)法と大きく異なり、原子価軌道に自然に節を持たせることができ、そのため相関エネルギーなどを精度よく計算できることを特徴とする。ラドン Rn やそれよりも原子番号の大きな元素の全ては放射性元素であり、それらを含む化合物の化学的・物理的性質を実験的研究により明らかにすることは、その放射能のためにきわめて困難である。現在、超ウラン元素を含むアクチノイド元素の MCP を開発中であるが、今回は、s ブロック元素であるフランシウム Fr とラジウム Ra の MCP を開発し、それらの元素を含む化合物についての諸性質を調べたので報告する。

### 【MCP の開発】

フランシウム Fr とラジウム Ra は[Rn]7s<sup>1</sup> および[Rn]7s<sup>2</sup> の電子配置をもっている。これまでの s ブロック元素と同様に、内殻電子のうちで最も外側の副殻 6p をあらわに扱い、その他の電子からの効果を MCP で置き換える。したがってここで考える電子は、フランシウム Fr では 6p<sup>6</sup>7s<sup>1</sup> ラジウム Ra では 6p<sup>6</sup>7s<sup>2</sup> である。原子における MCP は、次式(1)~(3)で与えられる。

$$\hat{H}_{MCP}(1,2,\dots,N_v) = \sum_{i=1}^{N_v} \hat{h}_{MCP}(i) + \sum_{i>j}^{N_v} \frac{1}{r_{ij}} \quad (1)$$

$$\hat{h}_{MCP}(i) = -\frac{1}{2}\Delta_i + V_{MCP}(r_i) + \sum_c B_c |\psi_c\rangle\langle\psi_c| \quad (2)$$

$$V_{MCP}(r) = -\frac{Z - N_c}{r} \left[ 1 + \sum_{l=1}^{n_l} A_l \exp(-\alpha_l r^2) + \sum_{j=1}^{n_j} A_j r \exp(-\alpha_j r^2) \right], \quad (3)$$

(2)式の第 3 項のシフト演算子は内殻軌道についてはしり  $B_c = -2\varepsilon_c$  と取った ( $\varepsilon_c$ : 内殻軌道エネルギー)。 (3)式のパラメーター  $\{A_i, \alpha_i, A_j, \alpha_j\}$  は次式で与えられる 6p と 7s の軌道エネルギー  $\varepsilon_i^{MCP}$  と軌道  $\psi_i^{MCP}$  が Cowan&Griffin の相対論的 Hartree-Fock (QRHF) 計算の結果となるべく一致するように決める。

$$\left\{ \hat{h}_{MCP} + \sum_{j=1}^{N_v} (J_j - K_j) \right\} \psi_i^{MCP} = \varepsilon_i^{MCP} \psi_i^{MCP} \quad (4)$$

1s~6s, 2p~6p, 3d~5d, 4f の各内殻軌道はそれぞれ 16, 10, 8, 5 項の GTF で表した。考慮した 7s と 6p 軌道についてはそれぞれ 9 項および 7 項の GTF を使った。Ra について得られた 7s 軌道と 6p 軌道を参照とした QRHF 軌道と比較して示す。破線が MCP による軌道を表しているが、実線の QRHF による軌道とよく似ていることが分かる。

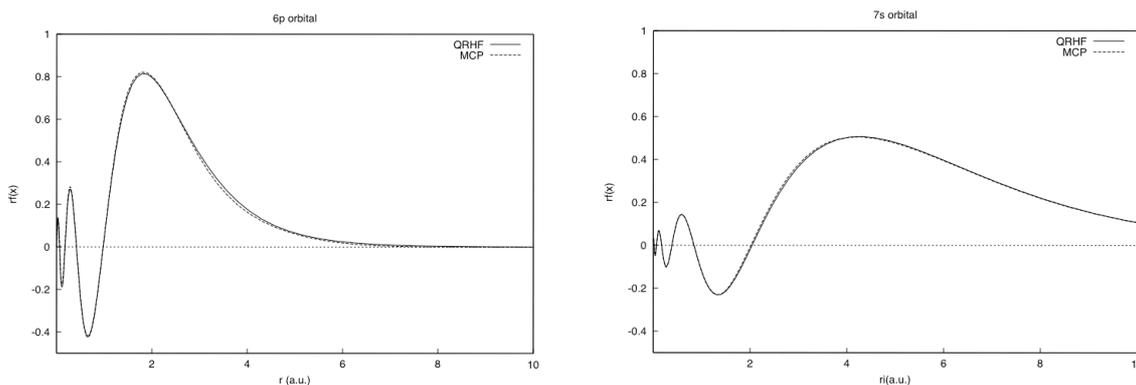


図 1. Ra の 6p 軌道と 7s 軌道 (実線が QRHF, 破線が MCP)

### 【MCP の応用計算】

フランシウム Fr とラジウム Ra の相対論効果を見るために、それぞれ、アルカリ金属、アルカリ土類金属元素についての非相対論(NR)HF 計算および QRHF 計算による(n-1)p と ns 軌道の軌道エネルギーの比較を表 1 と表 2 に示す. フランシウムもラジウムも大きな相対論効果によりセシウムやバリウムの 6s 軌道に比べて 7s 軌道が安定化している. それぞれの軌道の  $r$  の期待値(a.u.)は Cs/Ba が 6.09/5.08 に対して Fr/Ra は 5.85/5.04 である.

表 1. NRHF 計算および QRHF 計算による ns 軌道の軌道エネルギー(a.u.)

Alkali	NRHF	QRHF	Alkali Earth	NRHF	QRHF
Na	-0.182	-0.182	Mg	-0.253	-0.253
K	-0.147	-0.148	Ca	-0.196	-0.196
Rb	-0.138	-0.140	Sr	-0.178	-0.181
Cs	-0.124	-0.128	Ba	-0.158	-0.163
Fr	-0.118	-0.134	Ra	-0.149	-0.166

表 2 にアルカリ金属水素化物のスペクトル定数を実測データ(カッコ内)とともに示す. TZP レベルの基底関数を使い(2,5)CASSCF に続いて MRMP 計算を行った. NaH について以外は実験との一致がよくない. 他の応用については当日発表する.

表 2. MRMP 計算によるアルカリ金属水素化物のスペクトル定数

AH	$R_e$ (Å)	$\omega_e$ (cm <sup>-1</sup> )	$D_e$ (eV)
NaH	1.875 (1.887)	1161.7 (1172.2)	1.948 (1.95)
KH	2.368 (2.243)	908.7 (983.6)	1.604 (1.92)
RbH	2.567 (2.367)	829.3 (936.9)	1.460 (----)
CsH	2.805 (2.494)	748.6 (891.0)	1.465 (1.87)
FrH	2.733 (----)	759.6 (----)	1.412 (----)