

**セシウム-希ガス間のポテンシャルエネルギーカーブについての *ab initio* 計算**

(広島大院工) ○小林 孝徳、松岡 雷士、結城 謙太、難波 慎一

**An *ab initio* study to develop the four low-lying electronic potential energy curves  
between atomic cesium and rare gases**

(Graduate school of engineering, Hiroshima University)

Takanori Kobayashi, Leo Matsuoka, Kenta Yuki, and Shinichi Namba

**【緒言】**

我々は希ガス中で発生するアルカリ原子電子励起状態の衝突緩和によって発生する原子流「光誘起ドリフト(LID)」を利用した放射性セシウム(Cs)の超高効率レーザー同位体分離法の開発を目指している。LIDとは、狭帯域連続発振レーザーの照射によって、特定の速度を持った粒子のみを電子励起状態に遷移させ、基底状態と励起状態のバッファーガスとの衝突断面積の違いを利用して群全体に一定方向への流れを発生させる方法である。これを利用することでCsのような同位体シフトがほとんど無い重元素に対しても、同位体選択的に定常的な速度付与を行うことができる可能性がある。また、LIDは実験的に正確にポテンシャルカーブ(PEC)の形状を得ることができる方法の一つでもある。LIDによるCsの同位体選択的な分離の実験あるいはシミュレーションのために、まずはCsと希ガス間の基底状態と励起状態を含んだ出来るだけ正確な第一原理計算によるPECを得る必要がある。

同様の系は近年アルカリレーザーへの興味から研究が進められている。BlankらはSOCI法を用いてアルカリ原子(M=K, Rb, Cs)と希ガス間(Rg=He, Ne, Ar)のPECの計算を報告している[1]。彼らの結果はアルカリ原子のスピ軌道分裂などで実験値とかなりの一致を示す。一方で、彼らの使用した基底関数は希ガスに対してはdef2-TZVPPと比較的小さめである。また、彼らはKrとXeに対する計算結果を報告していない。我々はバッファーガスの違いによるドリフトへの影響のシミュレーションを行いたいことから、CsとRg(=He, Ne, Ar, Kr, Xe)すべての組み合わせのPECをSOCIのような高計算レベルで揃える必要がある。しかし、SOCIによるさらに広がった基底関数を用いた計算はかなりの計算資源を要する。そこで、我々はMRCI法を用いて同レベルの精度のPECを得ることができるかどうかの検証を行った。

本研究は、Cs-Rg(=He, Ne, Ar, Kr, Xe)のより正確なPECを得ることが目的である。まずはPECの形状についてのSOCIとMRCIの違いを見る。基底関数が同じであれば形状に大きな違いがないことを示す。その後より広がった基底関数を用いてより正確なPECを得る。

**【計算方法】**

全ての*ab initio*計算はMOLPRO version 2012.1を用いて行った。計算にはMRCISDを用いた。活性空間はCsの6sと6p軌道とし、Davidson補正を行った。スピ軌道擬ポテンシャルを用いてスピ軌道相互作用を含むエネルギーを得た。全ての計算はC<sub>1</sub>点群で行った。

基底関数のセットとして2種類用意した。1つ目はCsにECP46MDFを、全てのRgにdef2-TZVPPを用いた組み合わせである。この基底関数を”def2”と呼ぶ。def2は、BlankらがSOCI計算で用いた基底関数の組み合わせと同じものである。もう1つはCsにECP46MDFを、He, Ne, Arにaug-cc-pV5Zを、Kr, Xeにaug-cc-pV5Z-PPを用いた組み合わせである。この基底関数を”AV5Z”と呼ぶ。

電子エネルギー計算を核間距離 $d(\text{Cs-Rg}) = 100, 50, 20 \text{ \AA}$ と行い、そこから近傍の点までおよそ30点の計算を行った。すべての原子の組み合わせのすべての電子状態で $d(\text{Cs-Rg}) = 100 \text{ \AA}$ と

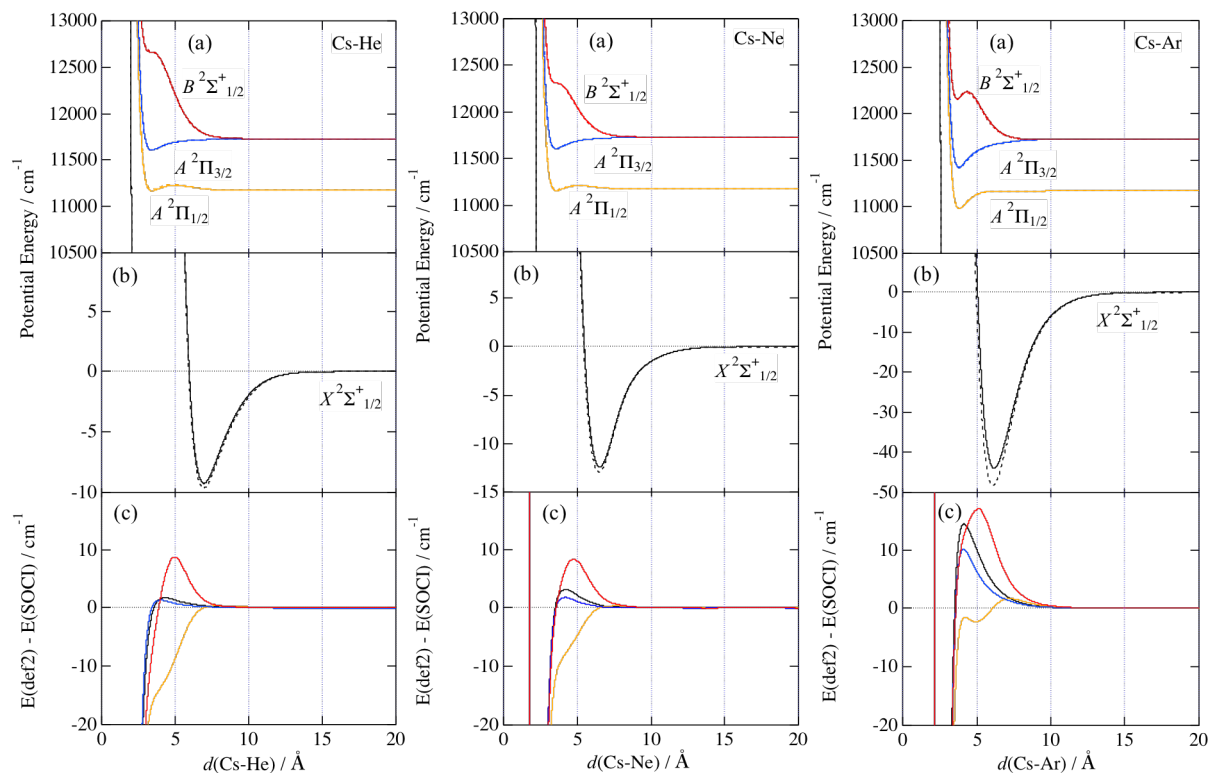


図 Cs-Rg の(a)黄 $A^2\Pi_{1/2}$ 、(青) $A^2\Pi_{3/2}$ 、(赤) $B^2\Sigma^+_{1/2}$  状態の PEC。(b)黒 $X^2\Sigma^+_{1/2}$  状態の PEC。(a)(b)において実線は  $\text{PEC}_{\text{def2}}$ 、破線は  $\text{PEC}_{\text{SOCl}}[1]$  である。(c) 各点における  $\text{PEC}_{\text{def2}}$  と  $\text{PEC}_{\text{SOCl}}$  との差。

50 Å ではそれぞれ結果が同じであった。このことから  $d(\text{Cs-Rg}) = 100 \text{ \AA}$  を解離極限とみなした。得られた PEC について、それらの形状を計算レベル間で比較するためにオフセットを施した。この時に得られた PEC で、def2 を使用して得たものを  $\text{PEC}_{\text{def2}}$ 、AV5Z を使用したものを  $\text{PEC}_{\text{AV5Z}}$  とする。また、Blank らによって計算された PEC を  $\text{PEC}_{\text{SOCl}}$  とする。

#### 【結果と考察】

$\text{PEC}_{\text{def2}}$  と  $\text{PEC}_{\text{SOCl}}$  の計算結果、 $\text{PEC}_{\text{def2}}$  と  $\text{PEC}_{\text{SOCl}}$  のエネルギー差を図に示す。図より、励起状態の原子間反発が顕著になる原子間距離までお互いの原子が近接しても、 $\text{PEC}_{\text{def2}}$  と  $\text{PEC}_{\text{SOCl}}$  の差が最大  $20 \text{ cm}^{-1}$  程度である。それ以上お互いの原子が近接すればそのエネルギー差は大きなものとなるが、少なくとも常温程度の原子間衝突に関連するエネルギー領域では  $\text{PEC}_{\text{def2}}$  と  $\text{PEC}_{\text{SOCl}}$  はほぼ同じとみなすことができる。この結果は PEC の形状は、基底関数が同じであればスピン軌道分裂の計算法に対してほとんど影響を受けないことを示している。MRCI と SOCI では実質的に同じ PEC が得られたことから、 $\text{PEC}_{\text{AV5Z}}$  は  $\text{PEC}_{\text{SOCl}}$  よりも正確な PEC であることが期待できる。

#### 【参考文献】

[1] L. Blank, D.E. Weeks and G.S. Koedziora, J. Chem. Phys. 2012, 136, 124315.