

Ab initio 分子軌道法による NaN, MgN, KN, CaN の分光学定数の理論的予測  
(東大院工<sup>1</sup>・北大院理<sup>2</sup>) 石井啓策<sup>1</sup>・武次徹也<sup>2</sup>・山下晃一<sup>1</sup>

[ishii@tel.t.u-tokyo.ac.jp](mailto:ishii@tel.t.u-tokyo.ac.jp)

Ab initio prediction of the spectroscopic constants of NaN, MgN, KN, and CaN  
Keisaku Ishii, Tetsuya Taketsugu, Koichi Yamshita  
(Univ. of Tokyo, Hokkaido Univ.)

**Abstract**

In order to assist experimental studies and radio-astronomical observations of NaN, MgN, KN, and CaN, we have carried out extensive ab initio MO calculations of those four molecules at the level of the Full-valence CASSCF-MRCI with triple-zeta plus large polarization basis sets. The ground electronic states of respective molecules are predicted as  $^3\Sigma^-$  for NaN,  $^4\Sigma^-$  for MgN,  $^3\Sigma^-$  for KN, and  $^2\Pi$  for CaN, although the term energies for the first excited state of the latter two molecules are rather small. We hope that present predictions will help successful experimental observations of those four molecules.

**「序」** アルカリ金属及びアルカリ土類金属を含む星間分子としては、NaCl, NaCN, MgNC, MgCN, KCl の5種類が、過去の活発な電波天文観測により見つかっている。特に MgNC は、ゲランらが観測した回転定数が約 6GHz の  $^2\Sigma^+$ ラジカルの未同定星間スペクトルを、川口らの実験室マイクロ波分光と我々の量子化学計算とにより同定に成功した分子である。これは電波天文・実験室分光・量子化学計算の密接な連携が、星間分子観測に有用であることを示した顕著な例の一つである。元素の宇宙存在度から考えると、新しい金属含有星間分子の候補は、炭化物(MC, M=Na, Mg, K, Ca)、窒化物(MN)、酸化物(MO)である。過去の研究を振り返ると、炭化物及び酸化物に関しては研究例があるが、窒化物に関しては研究例がほとんど無い。またそれらは基本的な二原子分子であるので、その分光学定数を決定する事は物理化学的に重要である。そこで本研究では、アルカリ金属窒化物(NaN,<sup>1</sup> KN<sup>2</sup>)とアルカリ土類金属(MgN,<sup>3</sup> CaN<sup>4</sup>)の実験室分光と電波天文観測を支援するため、上記4つの二原子分子の分光学定数を高精度 ab initio 分子軌道計算により理論的に予測した。

**「方法」** 方法論としては小さい多原子分子を扱うには最適な Full-Valence CASSCF-MRCI(+Q)法を用いた。金属内殻電子の相関を取り入れた。基底関数としては、NaN, MgN には藤永-Dunning と McLean-Chandler の TZV に原子価領域及び金属の内殻領域の電子相関を表し得る分極関数を加えたものを用い、KN, CaN には Dunning の aug-cc-pVTZ と Sadlej の pVTZ に同様な分極関数を加えたものを用いた。ポテンシャルエネルギー曲線を計算し、それから核の振動回転シュレディンガー方程式を解いて振動回転準位を出し分光学定数を求めた。4つの窒化物に対しては実験的研究が全く無いため、今回の方法の精度を検証するため、既に実験や計算のある NaO, NaF, MgO, KC, KO, KCl, CaO の分光学定数を同様の計算方法で求めた。

**「結果」** NaN の基底状態は  $^3\Sigma^-(B_0=11.558\text{GHz}, \omega_e=402\text{cm}^{-1}, \mu_e=8\text{D})$  第一励起状態は  $^3\Pi(B_0=13.490\text{GHz}, \omega_e=489\text{cm}^{-1}, \mu_e=8\text{D}, T_e=3146\text{cm}^{-1})$  である。 $^5\Sigma^-$  は解離性である。MgN の基底状態は  $^4\Sigma^-(B_0=13.357\text{GHz}, \omega_e=493\text{cm}^{-1}, \mu_e=2.6\text{D})$ , 第一励起状態は  $^2\Pi(B_0=15.696\text{GHz}, \omega_e=661\text{cm}^{-1}, \mu_e=4\text{D}, T_e=2274\text{cm}^{-1})$  である。KN の基底状態は  $^3\Sigma^-(B_0=7.5136\text{GHz}, \omega_e=324\text{cm}^{-1}, \mu_e=10\text{D})$ , 第一励起状態は  $^3\Pi(B_0=8.8718\text{GHz}, \omega_e=394\text{cm}^{-1},$

$m_e=9D$ ,  $T_e=177\text{cm}^{-1}$ ),  $^5\Sigma^-$ は解離性である。CaNの基底状態は $^2\Pi(B_0=10.731\text{GHz}$ ,  $\omega_e=541\text{cm}^{-1}$ ,  $\mu_e=3D$ ), 第一励起状態は $^4\Sigma^-(B_0=9.3373\text{GHz}$ ,  $\omega_e=449\text{cm}^{-1}$ ,  $\mu_e=3.4D$ ,  $T_e=493\text{cm}^{-1}$ )である。 $\mu_e$ の比較からアルカリ金属窒化物はアルカリ土類金属窒化物より強いイオン結合性を持つ。他の検証分子の計算結果も実験値をよく再現したため、これらの金属窒化物の分光定数の予測は信頼度の高いものであるといえる。ただ、異なった電子配置の電子状態間のエネルギー差を $0.1\text{eV}(800\text{cm}^{-1})$ の精度で予測することは困難なため、KN, CaNに関しては、基底状態がそれぞれ $^3\Sigma^-$ と $^2\Pi$ と言い切ることはできない。今回の上記四つの分子に対する分光定数の予測はそれらの分子の実験的研究を切望する。

#### 「参考文献」

- 1 K. Ishii, T. Taketsugu, K. Yamashita, Chem. Phys. Lett. 427, 1-4 (2006).
- 2 K. Ishii, T. Taketsugu, K. Yamashita (submitted).
- 3 K. Ishii, T. Taketsugu, Astrophys. J. 626, L33-L35 (2005).
4. K. Ishii, T. Taketsugu, Astrophys. J. 634, L201-L204 (2005).