

HeH⁺の分子軌道エネルギー準位図

Amih SAGAN^a, 長岡 伸一^b, 寺前 裕之^c, 長嶋 雲兵^{a*}

^a産業技術総合研究所ナノシステム研究部門計算科学研究領域, 〒305-8562つくば市梅園1-1-1

^b愛媛大学理学部化学科, 〒790-8577松山市文京町2-5

^c城西大学 理学部化学科, 〒350-0295 坂戸市けやき台1-1

*e-mail: u.nagashima@aist.go.jp

(Received: September 15, 2011; Accepted for publication: November 9, 2011; Advance publication: December 31, 2011)

HeH⁺は異核2原子分子の最も簡単なモデルであり, その結合形成はHe⁺ + H → HeH⁺で表せる共有結合型とエネルギー的に安定なHe + H⁺ → HeH⁺の配位結合型がある. 本ノートでは両者の分子軌道エネルギー準位図を示し, その違いについて説明する. 用いた計算方法はHF/6-311++G**である. 共有結合型の分子軌道エネルギー準位図では, HeH⁺の1σ軌道の軌道エネルギー(-1.6288a.u.)はHの1s(-0.4998a.u.)より低く, 安定化しているがHe⁺の1s(-1.9983a.u.)より高く, 不安定化している. 1σ軌道はおもにHeの1s軌道で構成されており, HeH⁺のHeとHの形式電荷はそれぞれ約0.3および0.7である. このようにHの電子がHe⁺側に寄っているため, He⁺の1s軌道から見ると相対的に電子間反発で不安定化するように見える. 他方配位結合型の分子軌道エネルギー準位図では, HeH⁺の1σ軌道の軌道エネルギーはH⁺の1s(-0.4998a.u.)およびHeの1s(-0.9176a.u.)より低く, 安定化している. Heの電子がH⁺側に寄るため, Heの1s軌道の2つの電子の反発が緩和され安定化する.

キーワード: HeH⁺, Molecular orbital energy level diagram, HF/6-311++G**, Covalent bond type, Coordinate bond type

1 はじめに

よく知られた化学結合として, 共有結合, 配位結合, イオン結合, 金属結合, 水素結合, ハロゲン結合, ファンデルワールス結合の7種類がある. このうち, 共有結合と配位結合の2種類は分子を形成する結合である. イオン結合と金属結合は原子集合体を形成する. 水素結合, ハロゲン結合, ファンデルワールス結合は, 分子集合体を形成する.

分子を作る結合のうち共有結合は結合を作る2つの原子が1つずつ電子を出し, それらの原子が2つの電子を共有する. 他方配位結合は孤立電子対をもつ原子と持たない原子で生成され, 孤立電子対の2個の電子が2つの原子によって共有される. 共有結合と配位結合の違いは結合形成の始状態である核間距離無限大の状態の違いであり, 形成された結合に大きな違いはない. ただし両者の違いの理解は新規分子・材料設計には欠かせない. この共有結合と配位結合以外の結合は形成された結合そのものの様式がそれぞれ異なる.

新規化学結合の設計を考える場合, 異核2原子分子を考えるのが一般的である. 異核2原子分子の化学結合は通常構成原子の電気陰性度の違いにより, イオン性を持つ結合となる. 異核2原子分子の最も簡単なモデルは2電子系のHeH⁺である. HeH⁺の場合, 結合に関わる2つの電子はHe原子周辺に寄っている [1,2]. その結合形成は電子を"・"で表すとHe⁺・+H・→ He:H⁺で表せる共有結合型と配位結合型He: + H⁺ → He:H⁺が考えられる. 残念なことに異核2原子分子の最も簡単で小さなモデルはHeH⁺であるにもかかわらずその結合様式の解析はどの教科書にも示されていない. 本ノートの大きな目的は最も小さく簡単な異核2原子分子の結合形態が共有結合または配位結合であるかを示す事である.

分子軌道法を用いて共有結合と配位結合を説明する際, 2原子分子の原子間距離を無限大に引き離れた状態の原子軌道エネルギー準位を両端に置き, 真ん中に平衡核間距離の分子軌道エネルギー準位を示した分子軌道エネルギー準位図が用いられる. 本ノートではHeH⁺の共有結合型と配位結合型分子軌道エネルギー準位図を示し, その違いについて説明する. そしてHeH⁺の結合が共

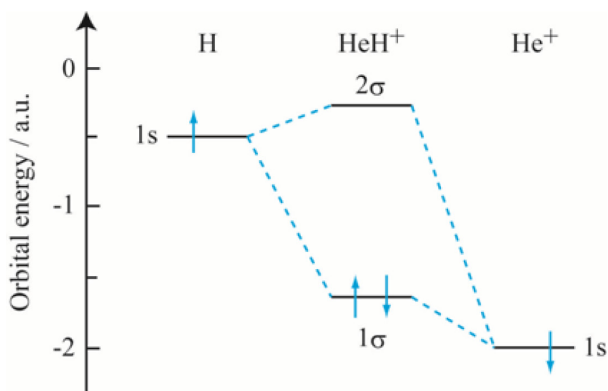


Figure 1. Covalent bond type molecular orbital energy level diagram of HeH^+ in a.u.

Table 1. Orbital energies and Total energies of H, He, He^+ and HeH^+ in a.u.

	1s	total energy
H	-0.4998	-0.4998
He	-0.9176	-2.8600
He^+	-1.9983	-1.9982
HeH^+	1σ: -1.6288 2σ: -0.2747	-2.9294

有結合か配位結合かを考察する。

2 計算方法

基底関数は広がった成分を持ち広範囲に利用されている6-311++G** [3,4]をもちいた。計算方法は、H原子と He^+ 原子はUHF法、He原子および HeH^+ 分子はRHF法を適用した。用いたプログラムはGaussian03W Version 6.1 [5]である。計算機はノートブックパソコンSony社製VAIO VPCX11ALJである。

3 結果

6-311++G**で得られるH原子、He原子、 He^+ イオンおよび HeH^+ 分子の軌道エネルギーと全エネルギーを原子単位a.u.でTable 1に示した。結果は示さないが、最小基底の場合を除き軌道エネルギーの基底関数依存性は大きくない。 HeH^+ 分子の核間距離(0.780Å)は最適化した。各原子上のマリケン電荷はそれぞれHe 0.306, H 0.694である。かなりHの電子がHeに寄っている。 $\text{He}^+ + \text{H} \rightarrow \text{HeH}^+$ (共有結合型)と $\text{He} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HeH}^+$ (配位結合型)の式の左辺の全エネルギーは前者が-2.4981a.u. ($\text{He}^+ + \text{H}$)であり、後者が-2.8600a.u. ($\text{He} + \text{H}^+$)であるので、後者の配

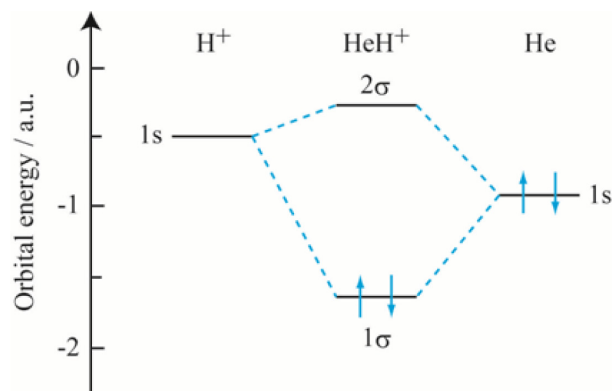


Figure 2. Coordinate bond type molecular orbital energy level diagram of HeH^+ in a.u.

位結合型の結合形成がエネルギー的に安定である。

共有結合型と配位結合型の分子軌道エネルギー準位図をFigure 1とFigure 2に示した。図の両端は HeH^+ のHeとHを無限大に引き離れた原子の軌道エネルギーを示している。

共有結合型の分子軌道エネルギー準位図(Figure 1)では、 HeH^+ の1σ軌道の軌道エネルギーはHの1sより低く、安定化しているが He^+ の1sより高く、不安定化している。この分子軌道エネルギーの関係はイオン性の強い共有結合を作るLiHやHF [6]の場合と同様である。 HeH^+ の1σ軌道はおもにHeの1s軌道で構成されており、イオン性の強い結合を形成する。先に述べたように HeH^+ のHeとHのマリケン電荷はそれぞれ約0.3および0.7であり、このようにHの電子が He^+ 側に寄っているため、 He^+ の1s軌道から見ると相対的に電子間反発で不安定化する。Figure 1はイオン性の強い共有結合形成の分子軌道エネルギー準位図である。

他方配位結合型の分子軌道エネルギー準位図(Figure 2)では、 HeH^+ の1σ軌道の軌道エネルギーは H^+ の1sおよびHeの1sより低く、安定化している。Heの電子が H^+ 側に寄るため、Heの1s軌道から見ると相対的に電子間反発が解消され安定化するように見える。Figure 2は典型的な配位結合形成の分子軌道エネルギー準位図である。

繰り返すが核間距離無限大(始状態)での全エネルギーの関係から HeH^+ の結合は配位結合であると結論づけられる。LiHおよびHFの結合は共有結合である。

参考文献

- [1] B. G. Anex, *J. Chem. Phys.*, **38**, 1651 (1963). [CrossRef]
- [2] B. G. Anex, *J. Chem. Phys.*, **47**, 1882 (1967).
- [3] A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.*, **72**, 5639

- (1980). [CrossRef]
- [4] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **72**, 650 (1980). [CrossRef]
- [5] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, "Gaussian 03 Rev.C02," Gaussian, Inc., Wallingford CT (2004).
- [6] A. Sagan, U. Nagashima, H. Teramae, S. Nagaoka, *J. Comput. Chem., Jpn*, **10**, 75 (2011). [CrossRef]

Molecular Orbital Energy Level Diagrams of HeH⁺

Amih SAGAN^a, Shin-ich NAGAOKA^b, Hiroyuki TERAMAE^c and Umpei NAGASHIMA^{a*}

^aNanoSystem Research Institute (NRI), National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 1-1-1 Umezono, Tsukuba, Ibaraki 305-8568, Japan

^bDepartment of Chemistry, Faculty of Science, Ehime University, 2-5 Bunkyo, Matsuyama, Ehime 790-8577, Japan

^cDepartment of Chemistry, Faculty of Science, Josai University, 1-1 Keyakidai, Sakado, Saitama 350-0295, Japan

*e-mail: u.nagashima@aist.go.jp

HeH⁺ is the simplest heteronuclear diatomic molecule. Two molecular orbital energy level maps of HeH⁺ are shown in this note by using HF/6-311++G**. One is a covalent bond type map shown as He⁺ + H → HeH⁺. Another is a coordinate bond type map shown as He + H⁺ → HeH⁺. The latter is stable. In the covalent bond type map, the orbital energy of HeH⁺ 1σ (-1.6288a.u.) is lower than that of H 1s (-0.4998a.u.) but higher than that of He⁺ 1s (-1.9983a.u.) because of destabilizing by electron repulsion. In the coordinate bond type map, the orbital energy of HeH⁺ 1σ is lower than those of both H⁺ 1s (-0.4998a.u.) and He 1s (-0.9176a.u.) because of stabilization thanks to decreasing of the electron repulsion in He 1s.

Keywords: HeH⁺, Molecular orbital energy level diagram, HF/6-311++G**, Covalent bond type, Coordinate bond type