

LiHの分子軌道エネルギー準位図

Amih SAGAN^a, 長嶋 雲兵^{a*}, 寺前 裕之^b, 長岡 伸一^c^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城西大学理学部化学科, 〒350-0295 坂戸市けやき台1-1^c愛媛大学理学部化学科, 〒790-8577松山市文京町2-5

*u.nagashima@aist.go.jp

(Received: January 13, 2011; Accepted for publication: June 9, 2011; Advance publication: August 31, 2011)

初心者向けの量子化学の教科書には異核2原子分子の例としてLiHが取り上げられ, その分子軌道エネルギー準位図が示されている. その図ではLiHの2 σ 軌道のエネルギーがH原子の1s軌道よりも低い軌道エネルギーを持つことが示されているが, 非経験的ハートリーフォック法を用いるとそれが再現できない. 本ノートでは非経験的ハートリーフォック法で描かれるLiHの軌道エネルギー準位図を示す. 用いた基底関数は6-311++G**である. 非経験的ハートリーフォック計算から得られる図では, 2 σ 軌道の軌道エネルギー(-8.18749 eV)はLiの2s(-5.3392 eV)より低く, 安定化しているが, Hの1s(-13.60 eV)より高く, 不安定化している. 2 σ 軌道はおもにHの1s軌道で構成されており, Hの形式電荷は約-0.4であり, H周辺にLiの2s電子が過剰にあるため, H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.

キーワード: LiH, Orbital energy map, HF, 6-311++G**

1 はじめに

LiHは, 最も簡単な中性異核2原子分子として量子化学の教科書 [1,2]に紹介されている. 典型的な分子軌道エネルギー準位図の例をFigure 1に示した. エネルギーの単位はeVである.

LiHの1 σ はLiの1sである事が示されており, 軌道エネルギーもLiの1sとほぼ同じである. 2 σ はLiの2sとHの1sとの結合性軌道である. 主にHの1sからなり, 軌道エネルギーはHの1sより低くなっている. 3 σ はLiの2sとHの1sとの反結合性軌道である. 主にLiの2sからなり, 軌道エネルギーはLiの2sより高くなっている. ところがこの図は非経験的分子軌道法を用いて再現することができない.

本ノートでは非経験的ハートリーフォック法を用いて得られるLiHの分子軌道エネルギー準位図を示し, Figure 1との違いを定性的に議論する.

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]を用いた. 計算方法は, H原子と

Li原子はUHF法, LiH分子はRHF法を適用した. LiHの構造は最適化した(R = 1.608Å). ここに結果は示さないが, 最小基底の場合を除き, 占有軌道の軌道エネルギーの基底関数依存性は小さい.

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. 本ノートではGaussian03Wが出力するデータを用い, 定性的な議論を行う.

3 結果

6-311++G**用いて得られるH原子, Li原子およびLiH分子の軌道エネルギーをTable 1およびFigure 2に示した.

Figure 1とFigure 2の大きな違いは2 σ の位置である. 2 σ はLiの2sとHの1sとの結合性軌道であり, 主にHの1sからなる. Figure 1では, 2 σ の軌道エネルギーはHの1sより低くなっている. 一方, 計算された軌道エネルギーを示したFigure 2では2 σ 軌道エネルギーはHの1sより高くなっている.

H⁻イオンの軌道エネルギーは-1.1567 eVであり, H上に電子が1個増えることで, 軌道は12.44 eV不安定化する. LiHのH上のマリケン電荷は-0.414であり, LiHで

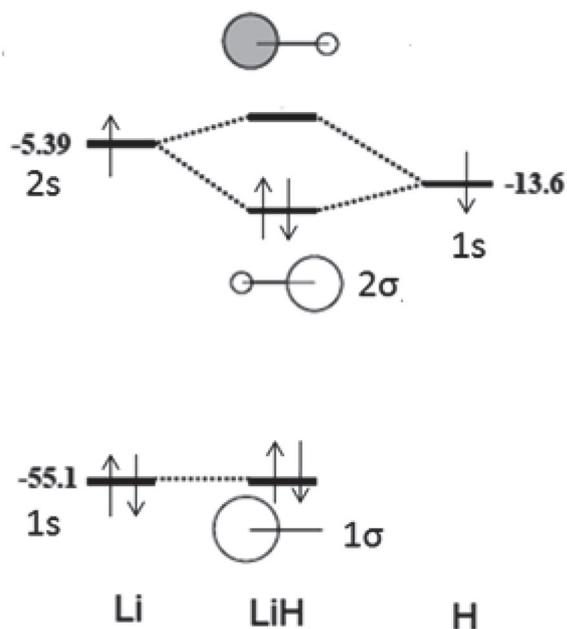


Figure 1. An example of a molecular orbital energy level diagram of LiH in conventional textbooks for quantum chemistry [1,2] (eV)

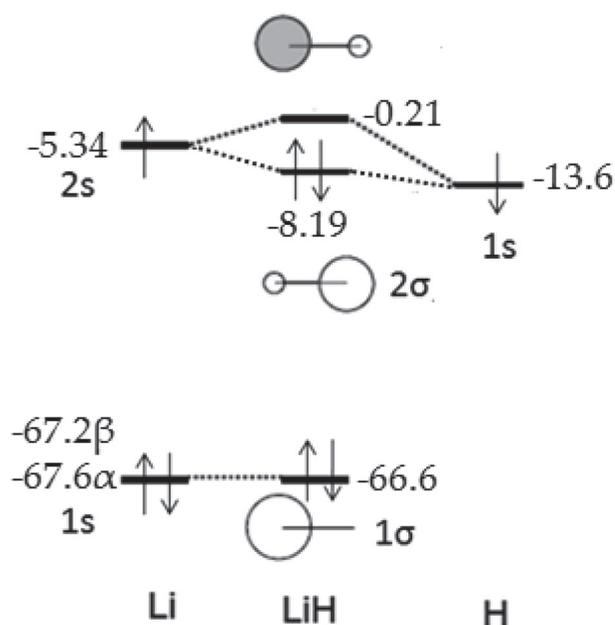


Figure 2. The molecular orbital energy level diagram of LiH in eV obtained by ab initio Hartree-Fock SCF-MO calculation with 6-311++G**

は0.4個Hに電子が移動しているので、定性的に5 eV (~4.98 = 12.44*0.4)程度不安定化すると考えられる。実際にLiHの2σはHの1sより5.4 eVほど不安定化している。

またLiHの2σで電子間反発のない軌道に対応するLiH⁺の2σ(一重占有軌道(Singly Occupied MO: SOMO))の軌道エネルギーは-20.24 eVであり、Hの1s軌道の-13.60 eVより低く、LiH⁺の軌道エネルギー図はFigure 1のようになる。LiH⁺のH上のマリケン電荷は0.098であり、SOMOの電子はほぼ(0.9個)H上にある。LiH⁺の2σ(SOMO)の安定化は結合形成に因るHの1s電子の運動空間の広がり起因する。この-20.24 eVにH⁻から見積もられる電子間反発12.44 eVを加えると-7.80 eVとなり、計算されたLiHの2σ軌道のエネルギー-8.2 eVに近い値を得る。このようにFigure 2は定性的にも正しい。

異核2原子分子のLiH以外の例としてHFが多くの教科書に紹介されている。[6-8]その軌道エネルギー準位図もおおむねLiHの場合と同じで、結合性軌道(3σ)がHの

1s (-13.60 eV)とFの2p (SOMO)両者より低く描かれている。しかしHF (R = 0.89737Å)の非経験的ハートリーフック法を用いて得られる結合性軌道3σの軌道エネルギーは、-21.17 eVであり、Hの1sとUHF法で計算されるFの2p (SOMO: -22.98 eV)の間に位置する。このように、UHF計算から得られるF原子の軌道エネルギーで考えればHFの3σでもLiHの2σと同様の結果が得られる。

参考文献

- [1] 例えば G. C. Pimentel and R. D. Spratley 著, 千原秀昭, 大西俊一訳, 化学結合-その量子論的理解-, 東京化学同人, 1974, 東京, 3.5b節.
- [2] 例えば W. J. Moore 著, 藤代亮一訳, ムーア物理化学(下), 東京化学同人, 1974, 東京, 15.13節.
- [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,

Table 1. Orbital energies of H, Li and LiH in eV

	1s	2s	
H	-13.600		
Li	-67.642 (α)	-5.3392	
	-67.159 (β)		
	1σ	2σ	3σ
LiH	-66.6291	-8.18749	-0.20897

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] P. W. Atkins著, 千原秀昭, 中村亘男訳, アトキンス物理化学(上), 東京化学同人, 1993, 東京, 14.6節,
[7] D. A. McQuarrie and J. D. Simon著, 千原秀昭, 江口太郎, 斎藤一弥訳, マッカーリ・サイモン 物理化学(上)分子論的アプローチ, 東京化学同人, 1999, 東京, 9.12節.
[8] P. Atkins, T. Overton, J. Rourke, M. Weller, F. Armstrong著, 田中勝久, 平尾一之, 北川進訳, シュライバー・アトキンス 無機化学(上)第4版, 東京化学同人, 2008, 東京, 2.9b節.

A Molecular Orbital Energy Level Diagram of LiH – Obtained by *ab initio* Hartree-Fock SCF-MO Calculation –

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

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

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

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

*u.nagashima@aist.go.jp

The molecular orbital energy level diagram of LiH in conventional textbooks for quantum chemistry is incorrect from viewpoint of *ab initio* Hartree-Fock SCF-MO calculation, because the 2σ level of LiH is drawn at a lower position than the $1s$ orbital of H. It means that the $1s$ electron of H is stabilized by forming LiH. We show an molecular orbital energy level diagram of LiH obtained by *ab initio* Hartree-Fock SCF-MO calculation with 6-311++G** basis set in this note. The 2σ level of LiH is drawn at a higher position than the $1s$ of H in this diagram. The $1s$ electron of H is thus destabilized in LiH. Since the $2s$ electron of Li comes close to the H atom, the $1s$ electrons of H in 2σ orbital are destabilized by electron repulsion.

Keywords : LiH, Orbital energy map, HF, 6-311++G**