

# 窒素分子 $N_2$ の最高被占有軌道 HOMO は $\sigma$ 型か $\pi$ 型か？

Amih SAGAN<sup>a</sup>, 長岡 伸一<sup>b</sup>, 寺前 裕之<sup>c</sup>, 長嶋 雲兵<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>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

<sup>b</sup>愛媛大学理学部化学科, 〒790-8577 松山市文京町2-5

<sup>c</sup>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: November 8, 2011; Accepted for publication: March 2, 2012; Advance publication: May 30, 2012)

窒素分子  $N_2$  は3重結合を持つ等核2原子分子として多くの教科書に紹介されているが、その電子状態に関する記述は最高占有軌道を  $\sigma$  型とするものと  $\pi$  型とするものがあり、まだ定まっていない。本論文では核間距離に関する分子軌道エネルギーの変化を示し、平衡核間距離付近の窒素分子  $N_2$  最高占有軌道が  $\pi$  型であることを示す。用いた計算方法は RHF/6-311G\*\* である。平衡核間距離 (1.0703 Å) 近傍の最高占有軌道は  $\pi$  型であるが、核間距離が 1.045 Å より短くなると  $\sigma$  型となる。

キーワード:  $N_2$ , character of HOMO, HF/6-311G\*\*,  $\pi$  type,  $\sigma$  type

## 1 はじめに

窒素分子  $N_2$  は3重結合を持つ等核2原子分子として多くの教科書に紹介されている。しかしながらその電子状態、特に最高被占有軌道 HOMO のキャラクターが定まっていない。細矢 [1] の教科書と Duke [2] の論文では、 $N_2$  の HOMO は  $\pi$  型であると記述されている。Cade と Wahl [3] の論文と木村 [4] のハンドブックと藤永 [5] の教科書では Restricted Hartree–Fock (RHF) 計算をもとに  $\pi$  型と記述されているが、第一イオン化状態が  $^2\Sigma^+$  状態とアサインされる事が示されている。暗に、これに Koopmans の定理 (すなわち正準系の Hartree-Fock 方程式を解いて得られる  $i$  番目の軌道エネルギーが  $i$  番目の軌道にある電子のイオン化ポテンシャルの近似値を与える) を逆に適用できるとすると  $N_2$  の HOMO が  $\sigma$  型であるとするを匂わせている。

J. Itatani ら [6] の有名な論文は直接最外殻軌道にある電子を見たというもので、本文中で HOMO は  $\sigma$  型と記述されているが、Nature の解説文 [7] では HOMO という言葉が見あたらず outermost electron in a nitrogen molecule になっており、微妙である。

平尾と加藤による教科書 [8] や有名な Atkins [9] や Levine [10] の教科書には  $N_2$  の HOMO が  $\sigma$  型であると記されている。これは第一イオン化状態が  $^2\Sigma_g^+$  状態とアサイ

ンされ、Koopmans の定理を逆に適用すると  $N_2$  の HOMO が  $\sigma$  型であるとする事ができるとするためである。Winter [11] と三吉 [12] の教科書でも  $N_2$  の HOMO が  $\sigma$  型であると記されている。ここでは2つの  $p_z$  軌道が形成する  $\sigma$  結合性軌道成分に2つの  $s$  軌道がつくる  $\sigma$  結合性軌道成分が異符号で混成し、結合領域の  $\sigma$  結合軌道の振幅を減少させ  $\sigma$  結合型の軌道を不安定化すると述べられている。最近の Tóth [13] も HOMO が  $\sigma$  型であると結論している。

窒素分子  $N_2$  の核間距離で 2a.u. より短い領域の軌道エネルギーの振る舞いは Mulliken [14,15] によって詳細に調べられており、平衡核間距離付近で HOMO のキャラクターが  $\sigma$  型から  $\pi$  型に微妙に入れ替わることが示されている。定性的には、短い核間距離では  $\pi$  軌道の重なりが大きくなるため  $\pi$  軌道は安定化し、逆に  $\sigma$  軌道は重なりが大きくなりすぎ、電子間反発の増加により不安定化する。そのため核間距離の短い2原子分子の HOMO は  $\sigma$  型で、長いものの HOMO は  $\pi$  型であると言うことは広く知られている。この観点から見ると、 $N_2$  の核間距離は  $\pi$  型である  $O_2$  [1-4, 8-12] より短いので [10],  $N_2$  の HOMO が  $\sigma$  型であると言うことは広く受け入れられている。しかし、Hartree-Fock 法の立場からは、平衡核間距離付近の  $N_2$  の HOMO のキャラクターは  $\pi$  型である。

本論文では Restricted Hartree-Fock 法を用いて、 $N_2$  の平衡核間距離付近の軌道エネルギーの変化を示し、平衡核

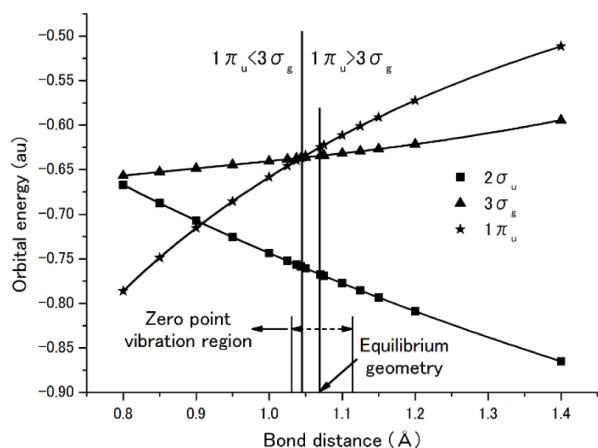


Figure 1. Bond distance dependence of molecular orbital energy level in au. Vertical line at 1.045 Å indicates the bond distance of the crossing point of  $3\sigma_g$  and  $1\pi_u$ . On the left hand side of the line the HOMO is  $3\sigma_g$ .  $1\pi_u$  is the HOMO on the right hand side of the line. Vertical line at 1.070 Å shows the bond distance of the equilibrium geometry. Horizontal broken line at the bottom shows zero point vibration region.

間距離付近の $N_2$ のHOMOのキャラクターが $\pi$ 型であることを確認する。

## 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6-311G\*\* [16,17]をもちいた。計算方法は、RHF法を適用した。用いたプログラムはGaussian03W Version 6.1 [18]である。計算機はノートブックパソコンSony VAIO VPCX11ALJである。

## 3 結果

Figure 1に核間距離0.8~1.4 Åの範囲の $2\sigma_u$ ,  $3\sigma_g$ ,  $1\pi_u$ の軌道エネルギーの変化を示した。1.045 Åの縦線は $3\sigma_g$ と $1\pi_u$ が交差する点であり、1.070 Åの縦線は平衡核間距離である。破線で零点振動範囲を示した。平衡核間距離ではHOMOは $1\pi_u$ であることが判る。1.045 Åより長い核間距離では $N_2$ のHOMOは $\pi$ 軌道であり、逆に短い距離では $\sigma$ 軌道がHOMOとなる。またFigure 2には全エネルギーの変化を示した。

参考までにFigure 3に軌道の定性的な形を示した。 $1\pi_u$ は結合性軌道でありFigure 1に示すように核間距離が短くなると安定化する。

$3\sigma_g$ は2つの $p_z$ 軌道が形成する $\sigma$ 結合性軌道成分に2つの $s$ 軌道がつくる $\sigma$ 結合性軌道成分が異符号で混成し、

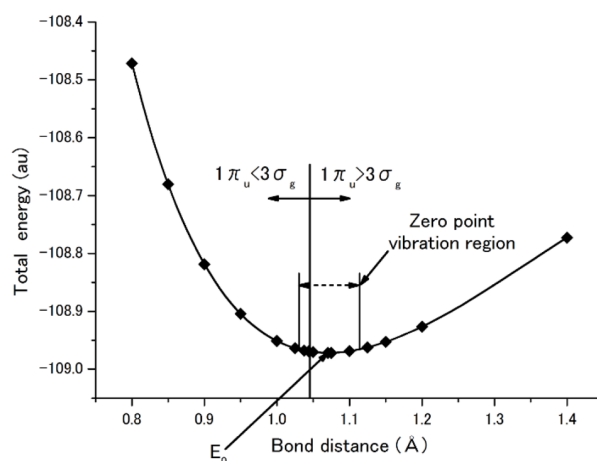


Figure 2. Bond distance dependence of total energy in au. Vertical line at 1.045 Å indicates the bond distance of the crossing point of  $3\sigma_g$  and  $1\pi_u$ . On the left hand side of the line the HOMO is  $3\sigma_g$ .  $1\pi_u$  is the HOMO on the right hand side of the line.

$E_0$  at 1.070 Å shows equilibrium geometry. Horizontal broken line shows zero point vibration region.

原子間の結合領域で $\sigma$ 結合軌道の振幅を減少させている。このために核間距離の変化に対して大きな安定性の違いは与えない。 $2\sigma_u$ は反結合性軌道であるのでFigure 1に示すように核間距離の増大により安定化する。

とはいえ繰り返すが、Figure 1に示すように平衡核間距離近傍のHOMOは $\pi$ 型である。

ここで示した傾向の基底関数依存性はみられない。

## まとめ

本論文では、制限ハートリーフォック法を用いて、 $N_2$ の平衡核間距離付近の軌道エネルギーの変化を示し、平衡核間距離付近の $N_2$ のHOMOのキャラクターが $\pi$ 型であることを示した。

いくつかの教科書に見られるように、 $N_2$ の第一イオン化状態が ${}^2\Sigma_g^+$ 状態とアサインされることにKoopmansの定理を逆に適用し、 $N_2$ のHOMOが $\sigma$ 型であることは間違いである。

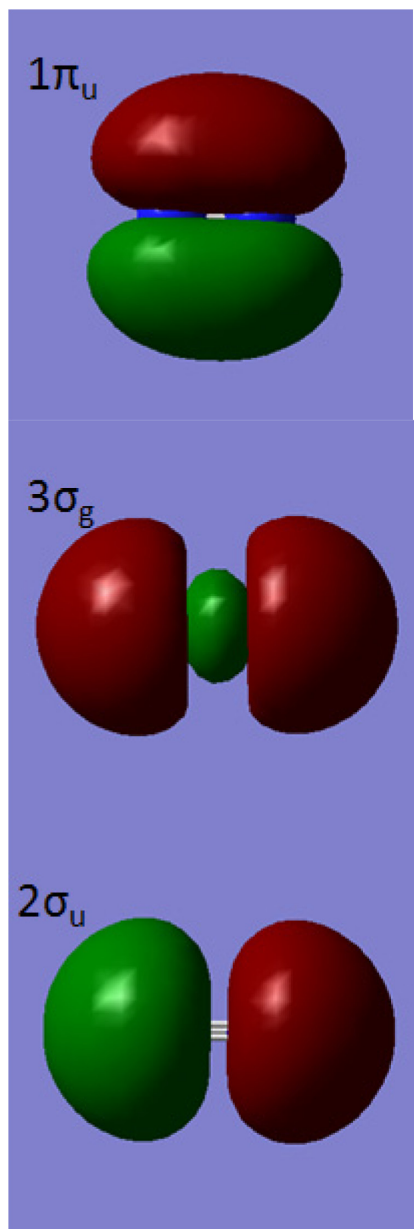


Figure 3. Molecular orbital shapes of  $2\sigma_u$ ,  $3\sigma_g$  and  $1\pi_u$

## 参考文献

- [1] 細矢治夫, 量子化学, サイエンス社, 東京(1980).
- [2] B. J. Duke, B. O'Leary, *J. Chem. Educ.*, **72**, 501 (1995).  
[CrossRef]
- [3] P. E. Cade, A. C. Wahl, *At. Nucl. Data Tables*, **13**, 339 (1974). [CrossRef]
- [4] K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba, T. Yamazaki, S. Iwata, *Handbook of HeI Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules*, Japan Scientific Societies Press, Tokyo (1981).
- [5] 藤永茂, 分子軌道法, 岩波書店, 東京(1980).
- [6] J. Itatani, J. Levesque, D. Zeidler, H. Niikura, H. Pepin, J. C. Kieffer, P. B. Corkum, D. M. Villeneuve, *Nature*, **432**, 867 (2004). [Medline] [CrossRef]
- [7] <http://www.nature.com/news/2004/041213/full/news041213-7.html>.
- [8] 化学の基礎, 講談社, 東京(1988).
- [9] P. Atkins, J. de Paula, *Atkins' Physical Chemistry* 7th ed., Oxford, Oxford(2002).
- [10] I. R. Levine, *Quantum Chemistry* 6th ed., Pearson, Upper Saddle River NJ(2009).
- [11] M. J. Winter, *Chemical Bonding*, Oxford Chemistry Primers, Oxford (1994); 西本吉助訳, フレッシュマンのための化学結合論, 化学同人, 京都(1996).
- [12] 化学結合と分子の構造, 講談社サイエンティフィック, 東京(2006).
- [13] I. Tóth, L. Nagy, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **44**, 195205 (2011). [CrossRef]
- [14] R. S. Mulliken, *Rev. Mod. Phys.*, **4**, 1 (1932). [CrossRef]
- [15] R. S. Mulliken, *Int. J. Quantum Chem.*, **8**, 817 (1974). [CrossRef]
- [16] A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.*, **72**, 5639 (1980). [CrossRef]
- [17] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **72**, 650 (1980). [CrossRef]
- [18] 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).

# Which is the Highest Occupied Molecular Orbital: HOMO of N<sub>2</sub> $\sigma$ type or $\pi$ type?

Amih SAGAN<sup>a</sup>, Shin-ich NAGAOKA<sup>b</sup>, Hiroyuki TERAMAE<sup>c</sup> and Umpei NAGASHIMA<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>Nanosystem Research Institute (NRI), National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST),  
1-1-1 Umezono, Tsukuba, Ibaraki 305-8568, Japan

<sup>b</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science, Ehime University, 2-5 Bunkyo, Matsuyama, Ehime 790-8577, Japan

<sup>c</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science, Josai University, 1-1 Keyakidai, Sakado, Saitama 350-0295, Japan

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

The nitrogen molecule N<sub>2</sub> has been regarded as a triple-bonded homonuclear diatomic molecule in many textbooks of physical chemistry. However, the character of the highest occupied molecular orbital HOMO ( $\sigma$  type or  $\pi$  type) is controversial in those textbooks. In this note, using RHF/6-311++G\*\* calculation we show that the HOMO of N<sub>2</sub> is  $\pi$  type in the region close to the equilibrium (1.0703 Å). In the region where the bond length is larger than 1.045 Å, the HOMO of N<sub>2</sub> is not  $\sigma$  type but  $\pi$  type.

**Keywords :** N<sub>2</sub>, character of HOMO, HF/6-311++G\*\*,  $\pi$  type,  $\sigma$  type