

1P127

## 異核 2 原子分子水素化リチウム LiH の分子軌道エネルギー準位図

(産総研ナノシステム\*, 城西大・理\*\*, 愛媛大・理\*\*\*) ○長嶋 雲兵\*, 寺前 裕之\*\*, 長岡 伸一\*\*\*

### 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  $1\sigma$  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。 $2\sigma$  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。 $3\sigma$  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。

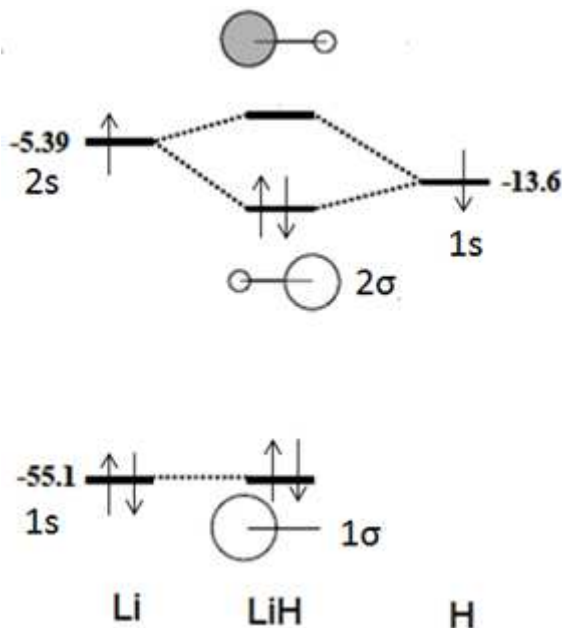


Figure 1 An example of molecular orbital energy level diagram of LiH in conventional textbooks for quantum chemistry [1,2] (eV)

### 3. 結果

6-311++G\*\*を用いて得られる 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  $2\sigma$  の位置である。 $2\sigma$  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、 $2\sigma$  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  $2\sigma$  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  $-1.1567\text{eV}$  であり、H 上に電子が 1 個増えることで、軌道は  $12.44\text{eV}$  不安定化する。LiH の H 上のマリケン電荷は  $-0.414$  であり、LiH では  $0.4$  個 H に電子が移動しているので、定性的に  $5\text{eV}$  ( $\sim 4.98 = 12.44 \times 0.4$ ) 程度不安定化すると考えられる。実際に LiH の  $2\sigma$  は H の  $1s$  より  $5.4\text{eV}$  ほど不安定化している。また LiH の  $2\sigma$  で電子間反発のない軌道に対応する  $\text{LiH}^+$  の  $2\sigma$  (一重占有軌道

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。

本講演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 ( $R=1.608\text{\AA}$ )。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。

(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-13.60eV より低く、LiH<sup>+</sup>の軌道エネルギー図は Figure 1 のようになる。

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

	1s	2s
H	-13.600	
Li	-67.642( $\alpha$ )	-5.3392
	-67.159( $\beta$ )	

	1 $\sigma$	2 $\sigma$	3 $\sigma$
LiH	-66.6291	-8.18749	-0.20897

LiH<sup>+</sup>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<sup>+</sup>の 2 $\sigma$  (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-20.24eV に H から見積もられる電子間反発 12.44eV を加えると -7.80eV となり、計算された LiH の 2 $\sigma$  軌道のエネルギー-8.2eV 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(3 $\sigma$ ) が H の 1s(-13.60eV)と F の 2p (SOMO) 両者より低く描かれている。しかし HF(R= 0.89737 Å)の非経験的ハートリーフォック法を用いて得られる結合性軌道 3 $\sigma$  の軌道エネルギーは、-21.17eV であり、H の 1s と UHF 法で計算される F の 2p (SOMO: -22.98eV) の中間に位置する。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 3 $\sigma$  でも LiH の 2 $\sigma$  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 and G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **72**, 5639 (1980).[4] R. Krishnan, et al, *J. Chem. Phys.* **72**, 650 (1980). [5] M. J. Frisch et al, “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.

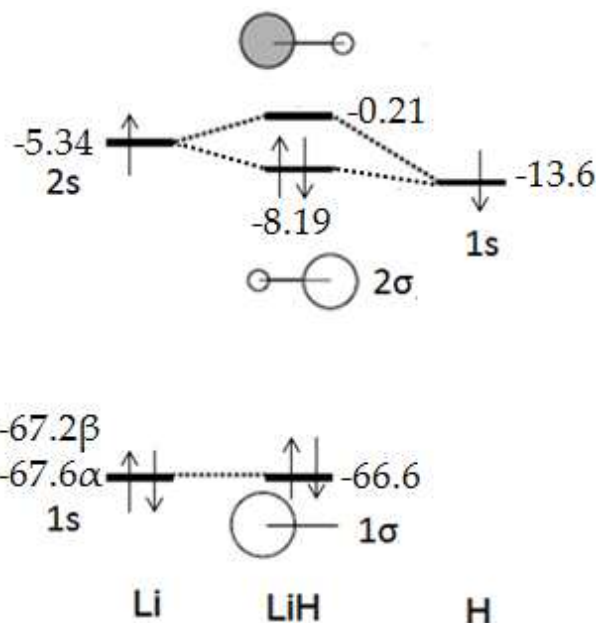


Figure 2 Molecular orbital energy level diagram of LiH in eV obtained by ab initio Hartree-Fock SCF-MO calculation with 6-311++G\*\*