

LiH の分子軌道エネルギー準位図

.....! 非経験的ハートリー・フォック法を用いて -

Amih Sagan¹、○長嶋雲兵¹、寺前裕之²、長岡伸一³

¹産総研, ²城西大理, ³愛媛大院理

u.nagashima@aist.go.jp

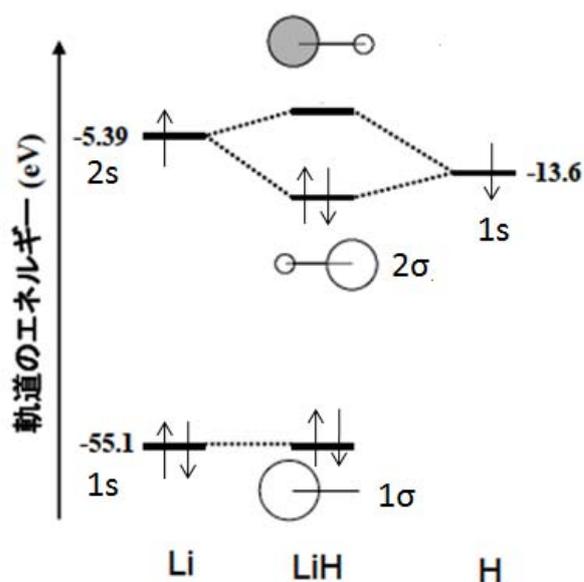


図1 代表的な教科書にある LiH の軌道エネルギー準位図

初心者向けの量子化学の教科書[1]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。例を図1に示す。図1ではLiHの2σ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と示されているが、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。

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は図2のようになる。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2では、2σ軌道の軌道エネルギー(-8.18749eV)はLiの2s(-5.3392eV)より低く、安定化しているが、Hの1s(-13.60eV)より高く、不安定化している。2σ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。

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。

HFの軌道エネルギー準位図[2]もおおむねLiHの場合と同じで、結合性軌道(3σ)がHの1s(-13.60eV)とFの2p(SOMO: -22.98eV)両者より低く描かれている。しかしHF(R=0.89737Å)の非経験的分子軌道法を用いて得られる結合性軌道3σの軌道エネルギーは、-21.17eVであり、Hの1sとUHF法で計算されるFの2p(SOMO)の中間に位置する。

[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; 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。

[2] 例えば 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; 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。

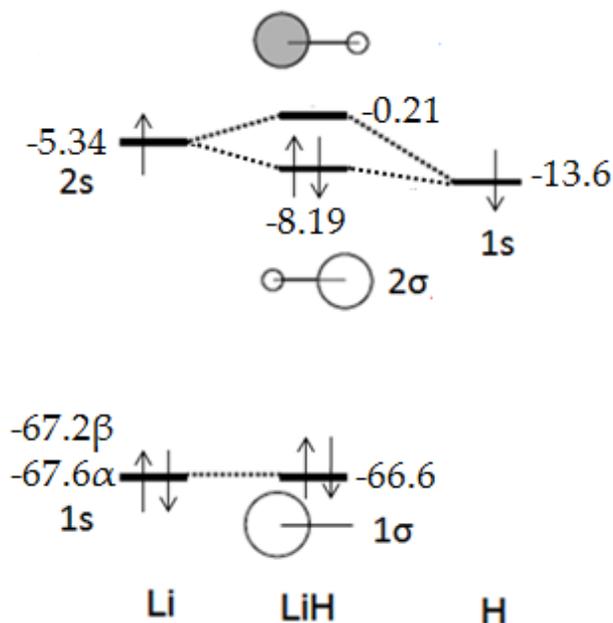


図2 RHF,UHF/6-311++G**で得られる LiH の軌道エネルギー図(eV)