

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

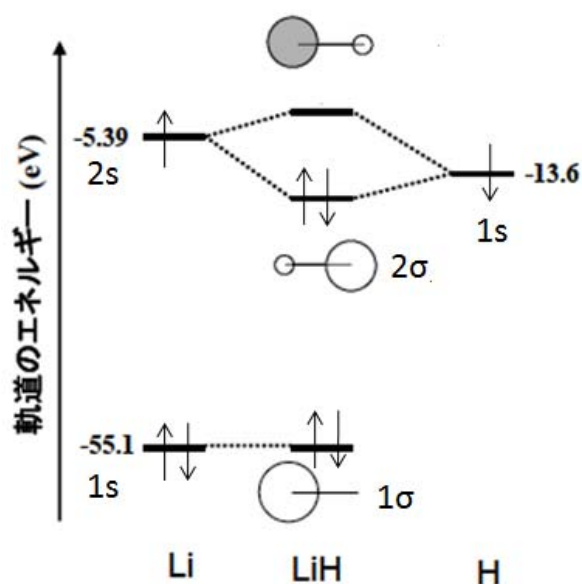


図 1 代表的な教科書にある LiH の軌道エネルギー準位図

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。

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($R = 0.89737 \text{ \AA}$)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。

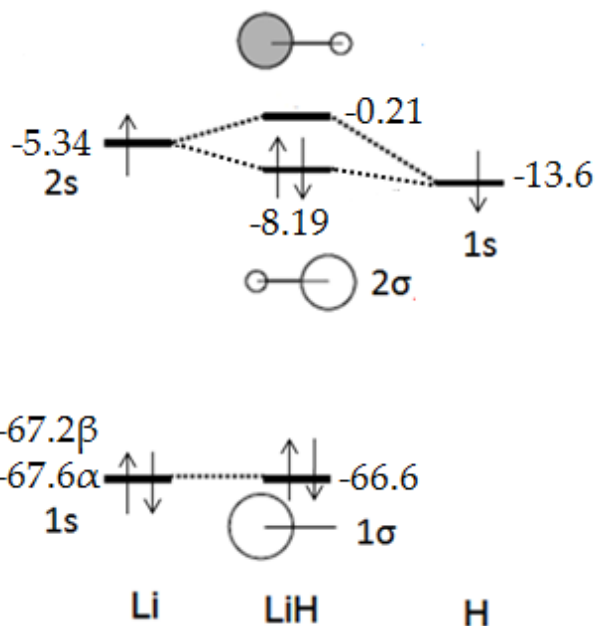


図 2 RHF,UHF/6-311++G**で得られる LiH の軌道エネルギー図(eV)