

【序】 化学反応を理解するためには、反応熱、活性化エネルギー、あるいはポテンシャル・エネルギー曲面などを正確に定めることとともに、明確な反応の描像を得ることが重要である。近年、コンピューターの著しい発達と共に高度な電子状態理論の研究が行われ、分子軌道法により誤差が数 kcal/mol 以下といった精度よい結果が得られるようになった。しかしながら、その波動関数から明確な分子の結合描像を得ることはなお容易ではない。CASVB (complete active space valence bond) 法は、反応の記述に適した CASSCF 法の精度を落とすことなく波動関数を VB 共鳴構造に変換する手法であり、化学反応の直観的描像を得ることができる手法である[1]。これまでに、IRC (intrinsic reaction coordinate) など参照反応経路上での化学反応の記述を CASVB 法を用いて試み、静的な反応経路上では CASVB 法は反応の明確な描像を与えることを示してきた[2]。しかしながら、ポテンシャル・エネルギー曲面上での動力学経路など動的な反応経路上においては、ポテンシャル・エネルギーや電子状態は刻々と変化し、明確な結合描像が得られるか否かは明らかではない。本研究では、CASVB 法と *ab initio* 分子動力学法を結びつけることにより、動的な経路上における結合描像の解析を行い、これを検討した。

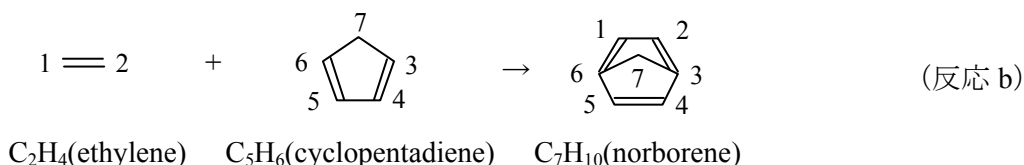
【CASVB 占有数解析】 CASVB法においては、CASSCF波動関数 Ψ^{CASSCF} をその密度を変えることなく、CASVB波動関数 Ψ^{CASVB} に変換する[1]。

$$\Psi^{\text{CASSCF}} = \sum_i C_i \Phi_i^{\text{CSF}} \rightarrow \Psi^{\text{CASVB}} = \sum_i A_i \Phi_i^{\text{VB}} \quad ; \quad |\Psi^{\text{CASSCF}}|^2 = |\Psi^{\text{CASVB}}|^2$$

各VB構造の占有数(重み) n_i は、CASVB波動関数の係数の組 $\{A_i\}$ より下式で与えられる。

$$n_i = A_i \sum_j \langle \Phi_i^{\text{VB}} | \Phi_j^{\text{VB}} \rangle A_j \quad (\text{ただし、} \sum_i n_i = 1)$$

【反応と計算方法】 以下に示す水素交換反応(反応 a)と Diels-Alder 反応(反応 b)を取り上げた。



CASSCF法を用いて *ab initio* 分子動力学を行い、その経路上で CASSCF 関数を CASVB 関数に変換し、占有数解析を行った。基底関数は、反応 a については H に Dunning の cc-pVDZ, F, Cl に aug-cc-pVDZ を、反応 b については C, H とも cc-pVDZ を用いた。また、active 空間は、反応 a については H の 1s 軌道と F (Cl) の 2p_σ (3p_σ) 軌道からなる CAS(3,3)、反応 b については C1-C6 の 2p_π からなる CAS(6,6) である。動力学計算には Verlet 法を用い、時間間隔は 0.5 fs とした。

【結果と考察】 本要旨では、反応aの $F\cdot+H_2\rightarrow FH+H\cdot$ について述べる。

この反応における CASVB 波動関数は

$$\Psi^{\text{CASVB}} = A_1\Phi[F\cdot H-H] + A_2\Phi[F\cdot H^+H^-] + A_3\Phi[F\cdot HH^+] + A_4\Phi[F-H H\cdot] + A_5\Phi[F^+H^- H\cdot] + A_6\Phi[FH^+ H\cdot] + A_7\Phi_{\text{tail}}$$

と表現される。[]の中はそれぞれ波動関数のVB共鳴構造を示しており、 $[F\cdot H-H]$ はHHの共有結合、 $[F\cdot H^+H^-]$ と $[F\cdot HH^+]$ はHHのイオン結合、 $[F-H H\cdot]$ はHFの共有結合、 $[F^+H^- H\cdot]$ と $[FH^+ H\cdot]$ はHFのイオン結合を示す。 Φ_{tail} は第1項から第6項に入らないVB共鳴構造の波動関数を示す。 $A_1\sim A_7$ はそれぞれVB共鳴構造の波動関数の係数である。図1に $F\cdot+H_2\rightarrow FH+H\cdot$ 反応における各結合の占有数の時間変化、図2にポテンシャル・エネルギーの時間変化を示している。図1の記号はそれぞれ、HH(cov)(●)は H_2 の共有結合の占有数、HH(ion)(▲)は H_2 のイオン結合の占有数、FH(cov)(●)はHFの共有結合の占有数、FH(ion)(▲)はHFのイオン結合の占有数、HH(■)とFH(■)は H_2 とHFの結合の占有数を示している。図より、動的な経路上でポテンシャル・エネルギーは大きく変動しているが、結合の占有数の変化は比較的滑らかで、HH結合とHF結合が入れかわるという直観的な結合描像と一致した変化であることが分かる。実際、図1においてHH結合の占有数(■)とHF結合の占有数(■)に注目すると、 $F\cdot$ が十分に H_2 に近づいたときにHF結合の占有数が急速に増し、 $H\cdot$ が十分に離れると $HF=1$ となっている。また、反応前($HH=1$)と反応後($HF=1$)のHHとHFそれぞれの共有結合性構造とイオン結合性構造の占有数が波形になっているのは、分子の振動が反映されているものである。反応前は H_2 の零点振動を、反応後はHFの振動を示している。

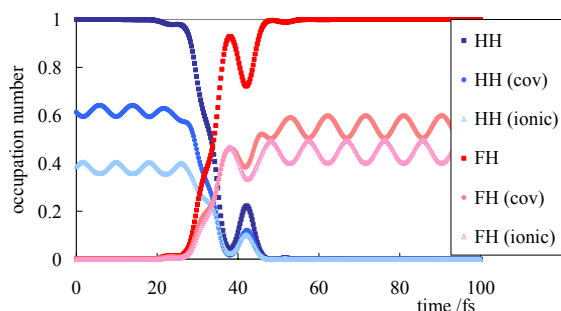


図1 $F+H_2\rightarrow FH+H$ 反応における各結合の占有数の時間変化

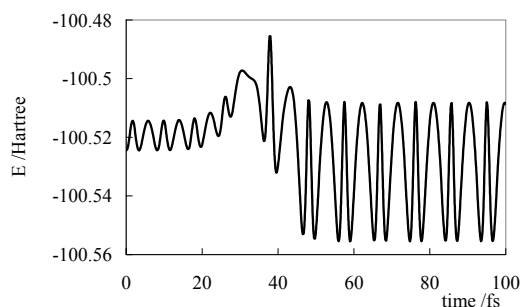


図2 $F+H_2\rightarrow FH+H$ 反応におけるポテンシャル・エネルギーの時間変化

図3は反応が起こらない場合の占有数の変化を示したものである。HFの占有数は反応途中で増加し結合ができかけるが、再び減少し結合が組み変わらない様子が表現されている。

反応bについては、当日に詳細を報告する。

[1] K. Hirao, H. Nakano, K. Nakayama, and M. Dupuis, *J. Chem. Phys.* **105**, 9227 (1996)

[2] H. Nakano, K. Nakayama, and K. Hirao, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **461-462**, 55 (1999)

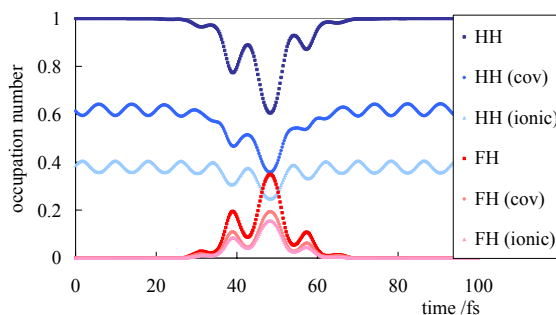


図3 Fと H_2 の衝突反応における各結合の占有数の時間変化