

現代的な化学結合理論と計算化学

理学研究院化学部門 中野晴之

2011年10月11日

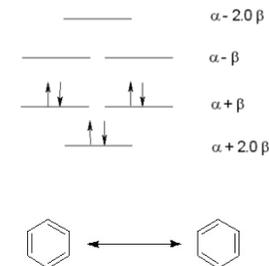
はじめに

- 現代の量子化学理論
 - 高精度 (数kcal/mol)
 - 高能率
 - 大規模 (数100~数1000原子)
 - 分子軌道: 数1000個
 - 電子配置: 数100 000個~

→ 予測理論

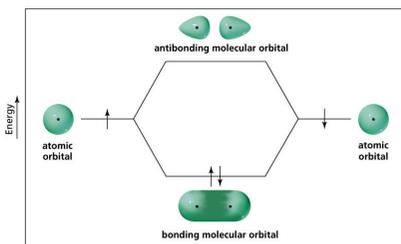


- 記述の簡明さ
 - ベンゼン
 - MO描像
 - ケクレ構造、デュワー構造、共鳴



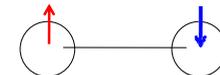
化学結合とは何か？

- 化学結合
 - 古典的
 - 共有結合: 電子対の共有
 - イオン結合: 静電気力
 - (金属結合)
 - 分子軌道理論
 - 結合した原子軌道に電子(対)が収容される



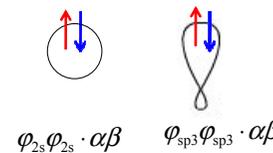
化学結合とは何か？

- 化学結合
 - 原子価結合法
 - 原子軌道に入った電子が結合(カップリング)する = 結合電子対



$$\varphi_{1s_A} \varphi_{1s_B} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha\beta - \beta\alpha)$$

- 孤立電子対



$$\varphi_{2s} \varphi_{2s} \cdot \alpha\beta$$

$$\varphi_{sp^3} \varphi_{sp^3} \cdot \alpha\beta$$

化学結合とは何か？

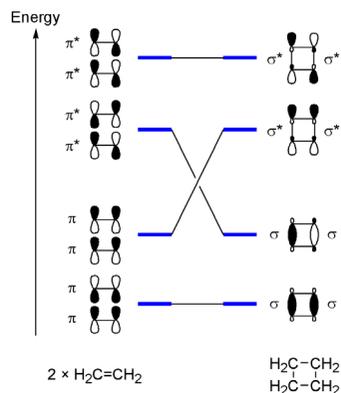
- 化学結合
 - 原子価結合法
 - 例. 窒素分子 N_2
 - ????
 - 例. フッ化水素分子HF
 - ????
 - 例. 水分子 H_2O
 - ????
 - 例. メタン分子 CH_4
 - ????

化学結合とは何か？

- ~1990年代: 分子軌道法 > 原子価結合法
 - おもに計算上の理由から
 - 第一近似の記述能力(同じだけの精度を出すのに必要な計算量)
 - 解釈上の成功
 - フロンティア軌道論(HOMO-LUMO相互作用など)
 - 1990年代~: 原子価結合法の復活
 - 理論の発展とコンピュータの発展による計算量の克服
 - 化学結合描像の簡明さ
 - 古典的結合論との一致
 - 共有結合: H-H
 - イオン結合: $H^+ H^-$ $H^- H^+$

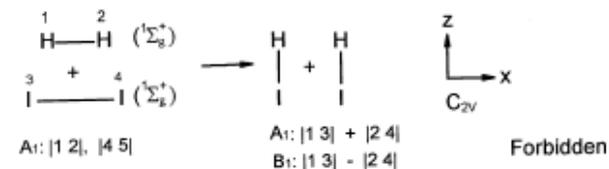
化学反応理論

- 分子軌道法
 - 軌道対称性保存則(Woodward-Hoffmann則)
 - 例. エチレンの2量反応: 熱的に禁制



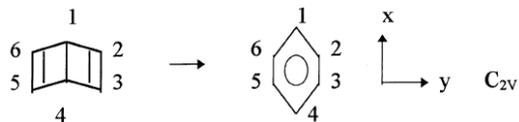
化学反応理論

- 原子価結合法
 - 視覚的原子価結合法(Visual Valence-Bond法)
 - 手順
 1. 反応物と生成物のVB構造(≡構造式)を描く
 2. 反応に係る結合を抽出
 3. 反応物と生成物に共通な対称性を用い、結合を対称化
 4. 反応物と生成物の対称性を比較
 - 例. $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$ 反応は熱的に禁制



化学反応理論

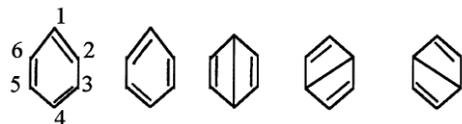
- 例. Dewar benzene → Benzene 異性化反応は禁制



Valence bond 結合表現

Dewar benzene $|1\ 4\rangle, |2\ 3\rangle, |5\ 6\rangle \rightarrow$ 対称化

Benzene



$$\begin{vmatrix} 12 \\ 34 \\ 56 \end{vmatrix}, \begin{vmatrix} 16 \\ 54 \\ 32 \end{vmatrix}, \begin{vmatrix} 14 \\ 56 \\ 32 \end{vmatrix}, \begin{vmatrix} 16 \\ 52 \\ 43 \end{vmatrix}, \begin{vmatrix} 12 \\ 63 \\ 54 \end{vmatrix}$$

→ 対称化

化学反応理論

対称化valence bond結合表現

Dewar benzene

$$A_1: |1\ 4\rangle, |2\ 3\rangle + |5\ 6\rangle \quad B_2: |2\ 3\rangle - |5\ 6\rangle$$

Benzene

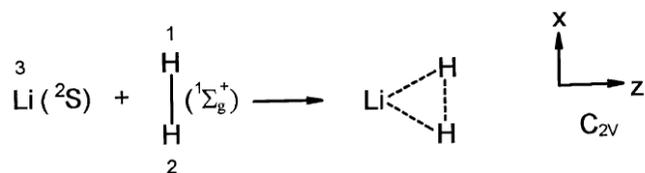
$$A_1: \begin{vmatrix} 1\ 2 \\ 3\ 4 \\ 5\ 6 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} 1\ 6 \\ 5\ 4 \\ 3\ 2 \end{vmatrix}, \begin{vmatrix} 1\ 4 \\ 5\ 6 \\ 3\ 2 \end{vmatrix}, \begin{vmatrix} 1\ 6 \\ 5\ 2 \\ 4\ 3 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} 1\ 2 \\ 6\ 3 \\ 5\ 4 \end{vmatrix}$$

$$B_2: \begin{vmatrix} 1\ 2 \\ 3\ 4 \\ 5\ 6 \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} 1\ 6 \\ 5\ 4 \\ 3\ 2 \end{vmatrix}$$

$$A_2: \begin{vmatrix} 1\ 6 \\ 5\ 2 \\ 4\ 3 \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} 1\ 2 \\ 6\ 3 \\ 5\ 4 \end{vmatrix}$$

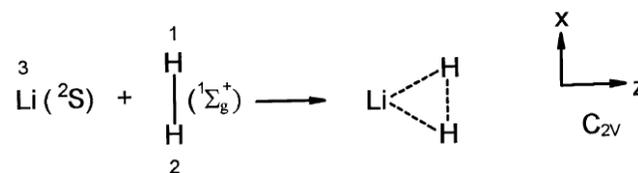
化学反応理論

その他の例1



化学反応理論

その他の例1

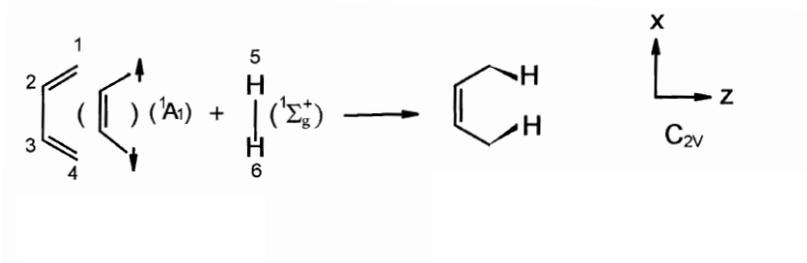


$$A_1: |3\rangle, |1\ 2\rangle \quad A_1: \begin{vmatrix} 13 \\ 2 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} 23 \\ 1 \end{vmatrix} \left(\begin{vmatrix} 12 \\ 3 \end{vmatrix} \right) \quad \text{Forbidden}$$

$$B_1: \begin{vmatrix} 13 \\ 2 \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} 23 \\ 1 \end{vmatrix}$$

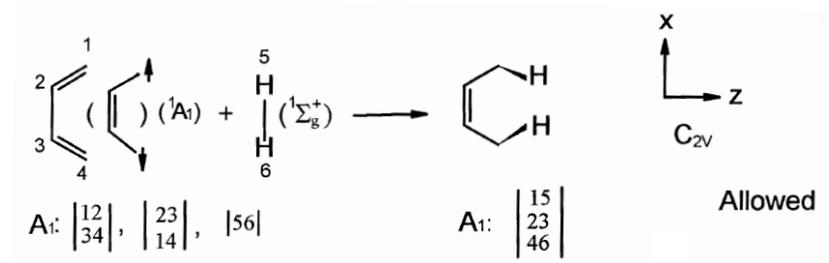
化学反応理論

その他の例2



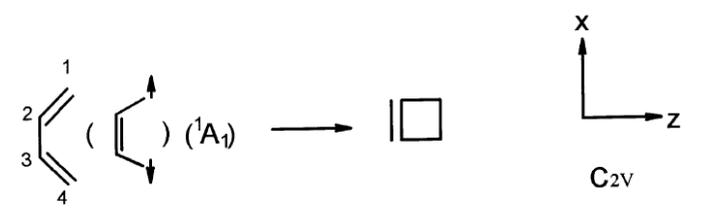
化学反応理論

その他の例2



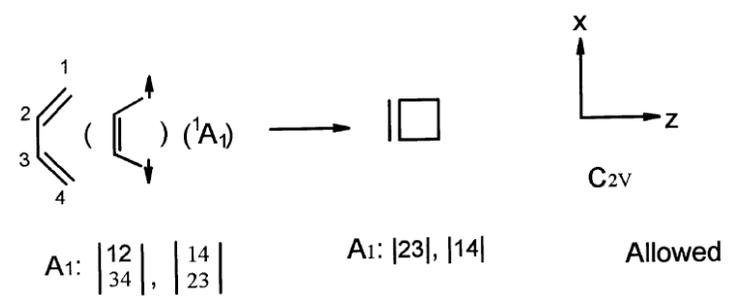
化学反応理論

その他の例3



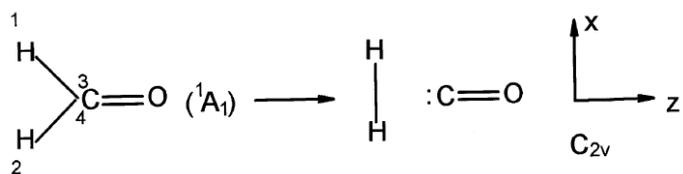
化学反応理論

その他の例3



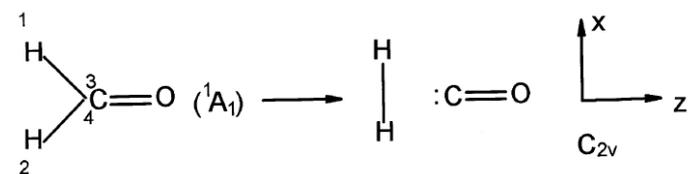
化学反応理論

その他の例4



化学反応理論

その他の例4



$$\text{A}_1: |13|+|24|$$

$$\text{A}_1: |12|, |33| \text{ (or } |44| \text{) } \text{ Forbidden}$$

$$\text{B}_1: |13|-|24|$$

化学反応理論

■ 練習問題

- 問. エチレンの2量化(熱的禁制)

- ???

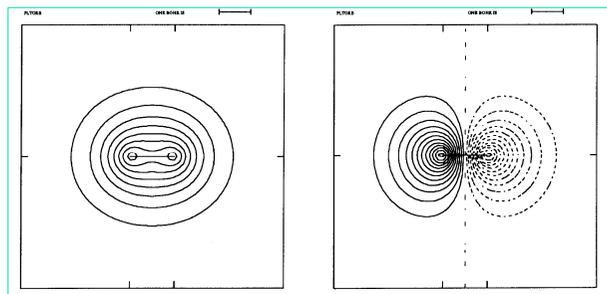
- 問. エチレン+ブタジエン → シクロヘキセン(熱的許容)

- ???

原子価結合法による 化学反応の記述

水素分子：分子軌道法では？(1)

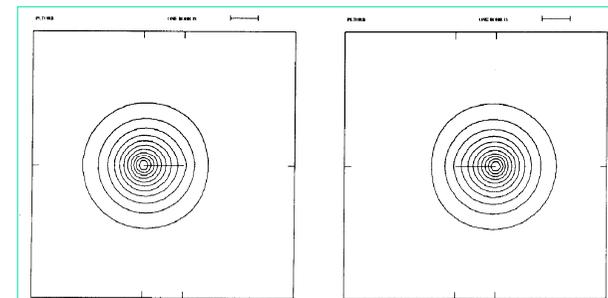
- Hartree-Fock法 (MO法)



$$|\text{HF-SCF}\rangle = \sigma^2$$

水素分子：原子価結合法では？(1)

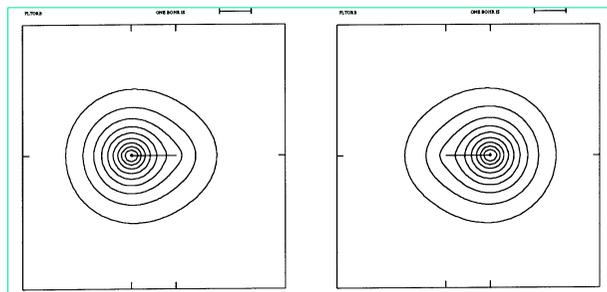
- 原子価結合 (VB)法



$$|\text{VB}\rangle = \mathcal{A}[\varphi_{\text{H}_A} \varphi_{\text{H}_B} (\alpha\beta - \beta\alpha)] / \sqrt{2} \\ = [\text{H}_A - \text{H}_B]$$

水素分子：原子価結合法では？(2)

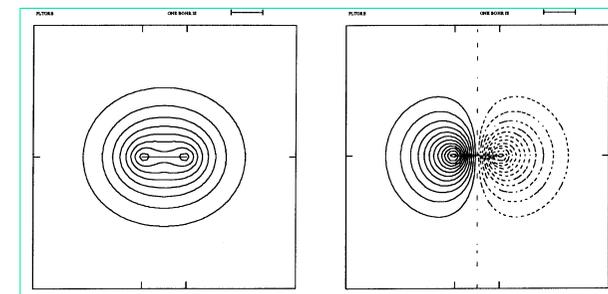
- 一般化原子価結合 (GVB)法



$$|\text{GVB}\rangle = \mathcal{A}[\varphi_{\text{H}_A} \varphi_{\text{H}_B} (\alpha\beta - \beta\alpha)] / \sqrt{2} \\ = [\text{H}_A - \text{H}_B]$$

水素分子：現代の分子軌道法では？(2)

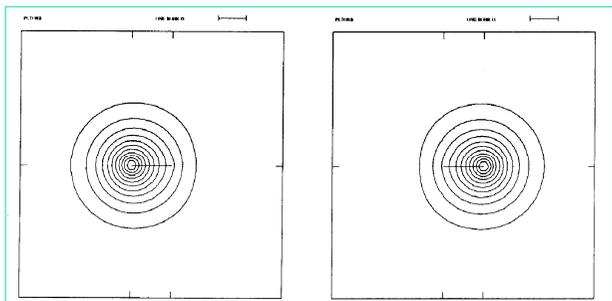
- CAS-SCF法



$$|\text{CAS-SCF}\rangle = 0.9948\sigma^2 - 0.1021\sigma^{*2}$$

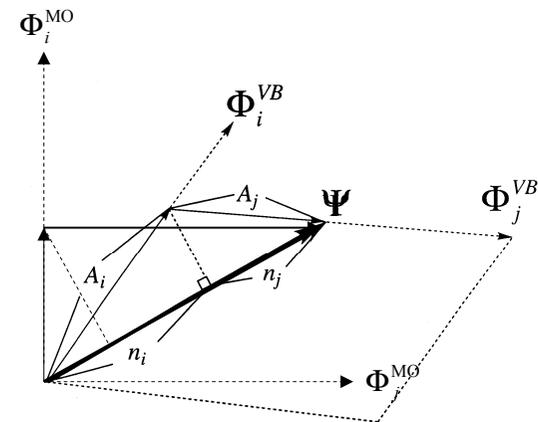
水素分子: 現代の原子価結合法では? (3)

CAS-VB法



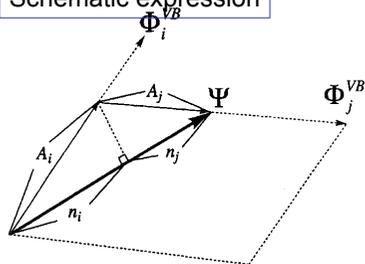
$$\begin{aligned}
 |\text{CAS-VB}\rangle &= 0.9124 \mathcal{A} [\varphi_{\text{H}_A} \varphi_{\text{H}_B} (\alpha\beta - \beta\alpha)] / \sqrt{2} \\
 &\quad + 0.0503 (\mathcal{A} [\varphi_{\text{H}_A} \varphi_{\text{H}_A} \alpha\beta] + \mathcal{A} [\varphi_{\text{H}_B} \varphi_{\text{H}_B} \alpha\beta]) \\
 &= 0.9122 [\text{H}_A^- \text{H}_B^-] + 0.0878 \{ [\text{H}_A^- \text{H}_B^+] + [\text{H}_A^+ \text{H}_B^-] \}
 \end{aligned}$$

CAS-VB法



CAS-VB法

Schematic expression



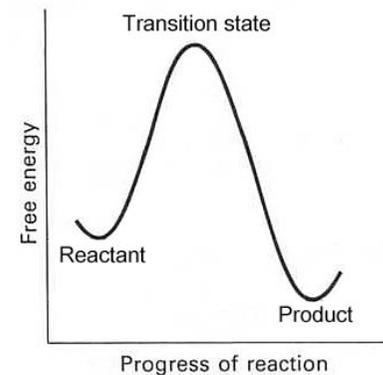
$$\Psi = A_1 \Phi_1^{VB} + A_2 \Phi_2^{VB}$$

n_i : occupation number
(VB構造の割合)

- CAS-VB変換の要諦
 - 分子軌道 → 原子軌道
 - 直交電子配置 → 原子価結合(VB)電子配置を波動関数を変えずに行う
- Ab initio MO法 (CASSCF法)の波動関数、エネルギーは不変
 - 定量性
 - 質の低下しない解釈を保証

$\text{H}_2 + \text{X} \rightarrow \text{H} + \text{HX}$ (X = F, Cl, Br, and I)

- $\text{H}_2 + \text{X} \rightarrow \text{H} + \text{HX}$
 - $\text{H}_2 + \text{F} \rightarrow \text{H} + \text{HF}$
 - $\text{H}_2 + \text{Cl} \rightarrow \text{H} + \text{HCl}$
 - $\text{H}_2 + \text{Br} \rightarrow \text{H} + \text{HBr}$
 - $\text{H}_2 + \text{I} \rightarrow \text{H} + \text{HI}$



ハモンド(Hammond)の仮説

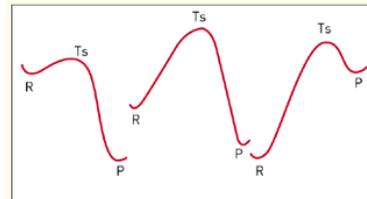


Hammond仮説

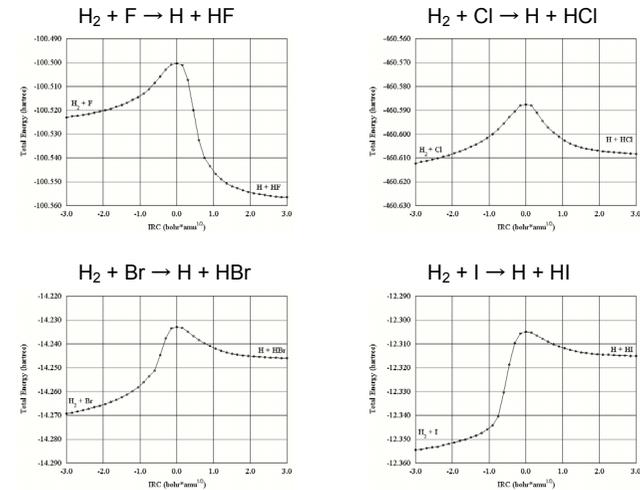
- George S. Hammond (1921-) USA
- JACS, 77, 334 (1955)
 - もし、2つの状態(例えば、遷移状態と不安定な中間体)が反応過程において引き続いて現れ、かつ、ほぼ同じようなエネルギーをもつのであれば、それらの間の相互変換はほんの小さな分子構造の変化によってなされる。



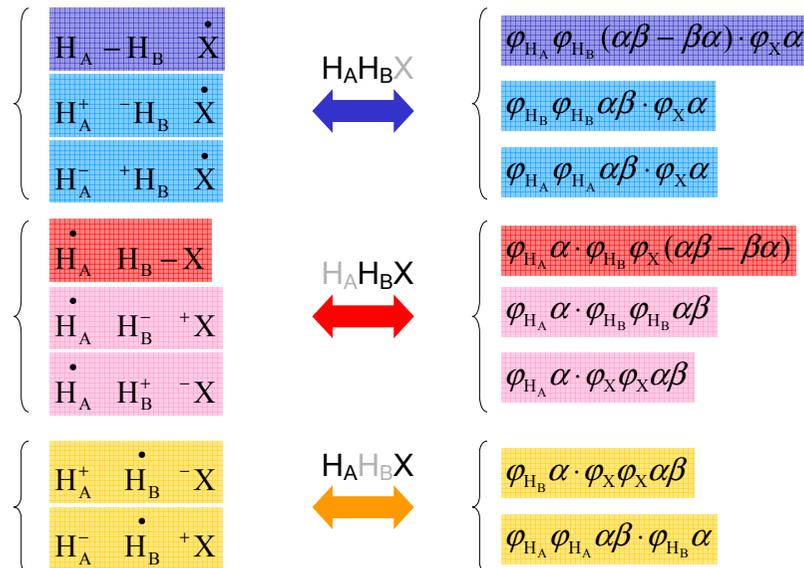
- 遷移状態の構造は、
 - 吸熱反応では生成物に近い
 - 発熱反応では反応物に近い



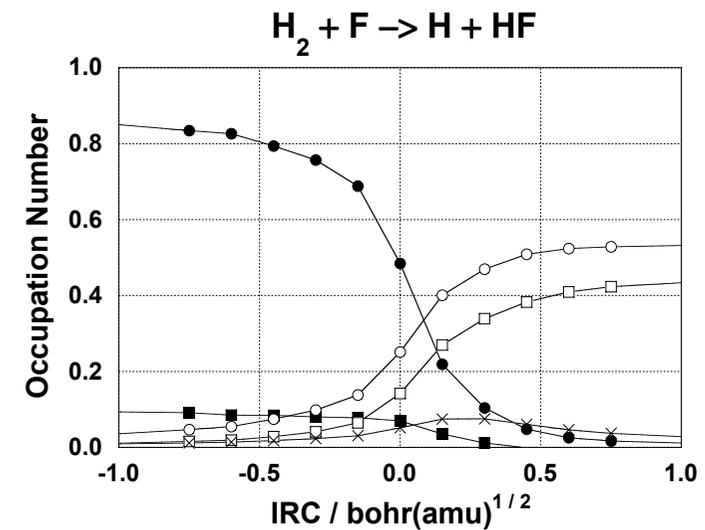
Energy profile: $H_2 + X \rightarrow H + HX$ ($X = F, Cl, Br, \text{ and } I$)



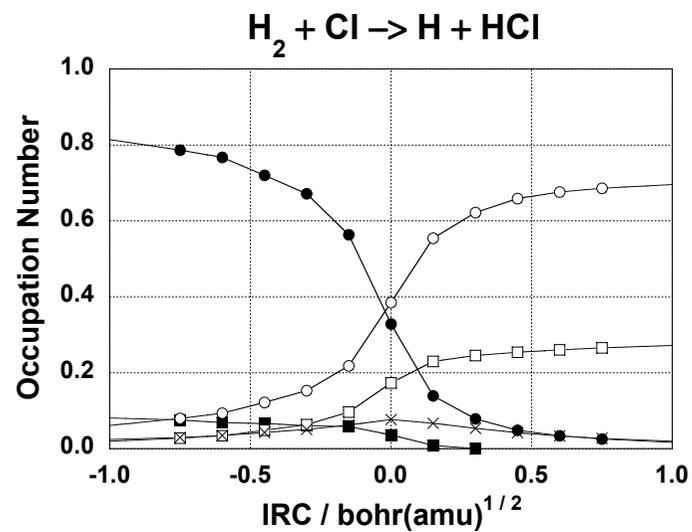
Valence Bond共鳴構造



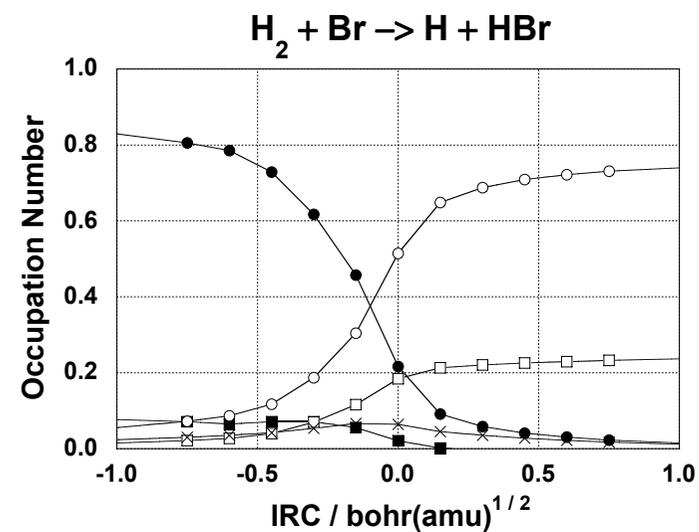
Occupation number analysis (1): HF



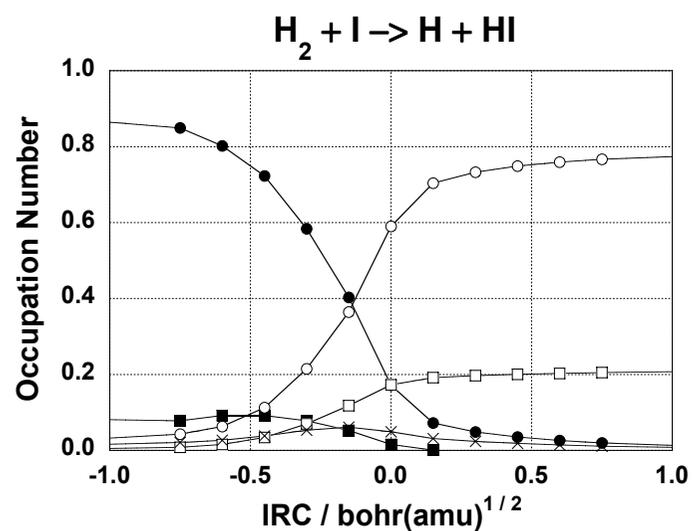
Occupation number analysis (1): HCl



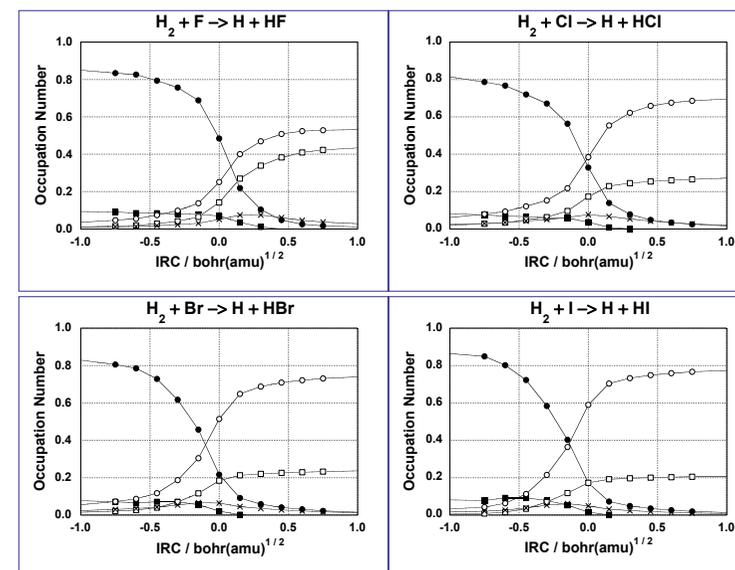
Occupation number analysis (1): HBr



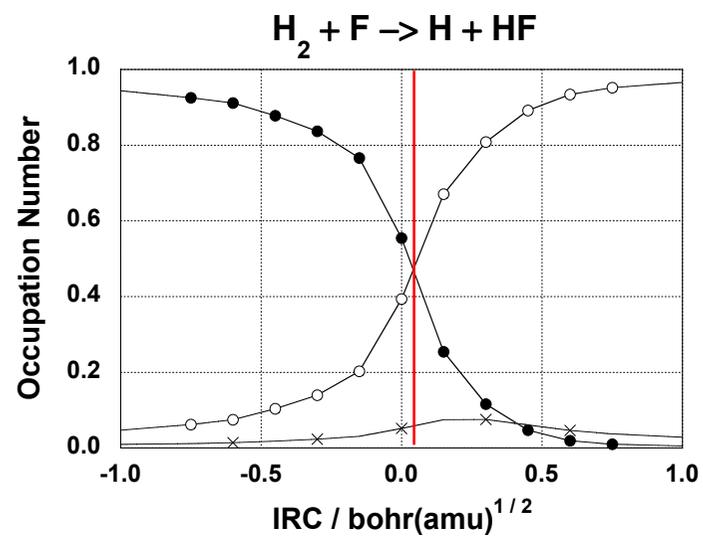
Occupation number analysis (1): HI



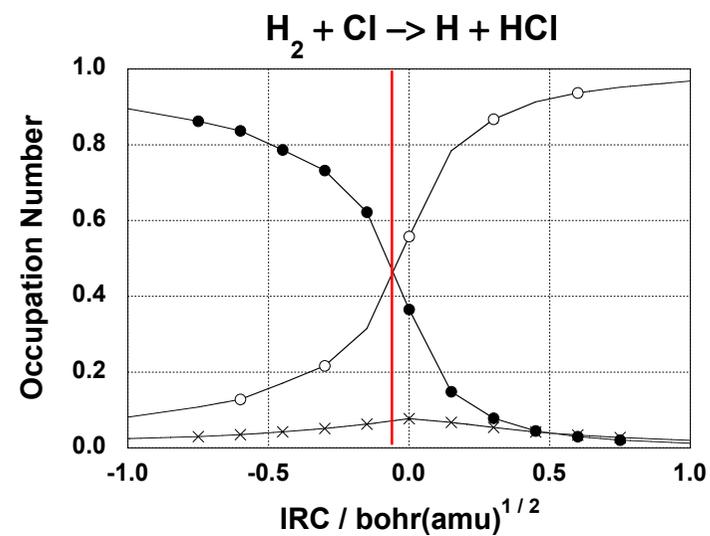
Occupation number analysis (1)



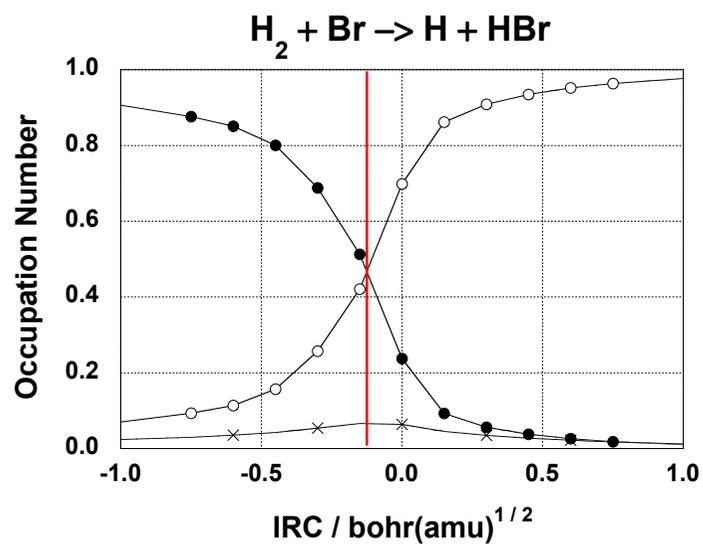
Occupation number analysis (2): HF



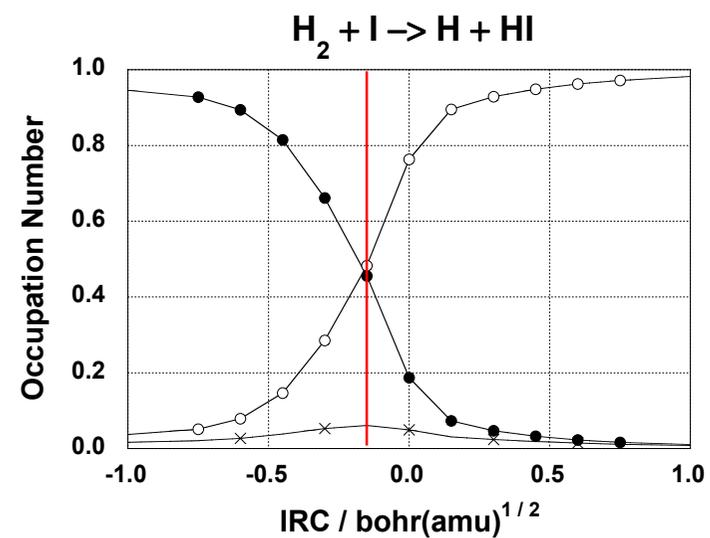
Occupation number analysis (2): HCl



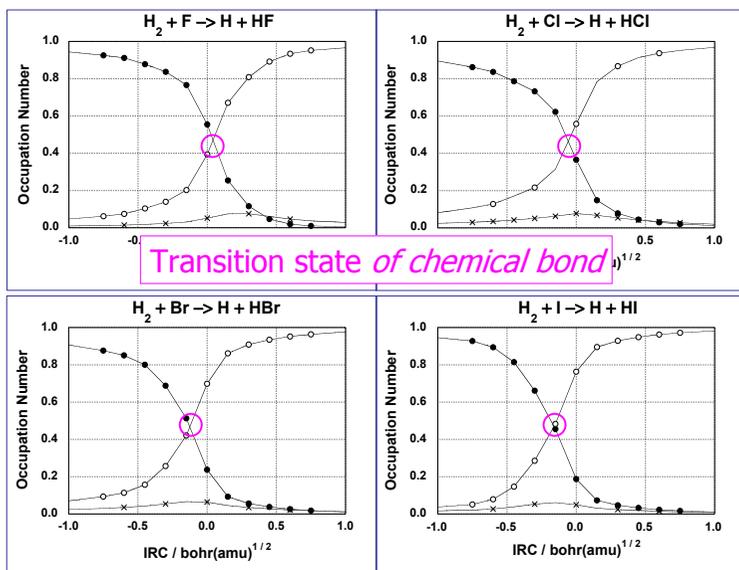
Occupation number analysis (2): HBr



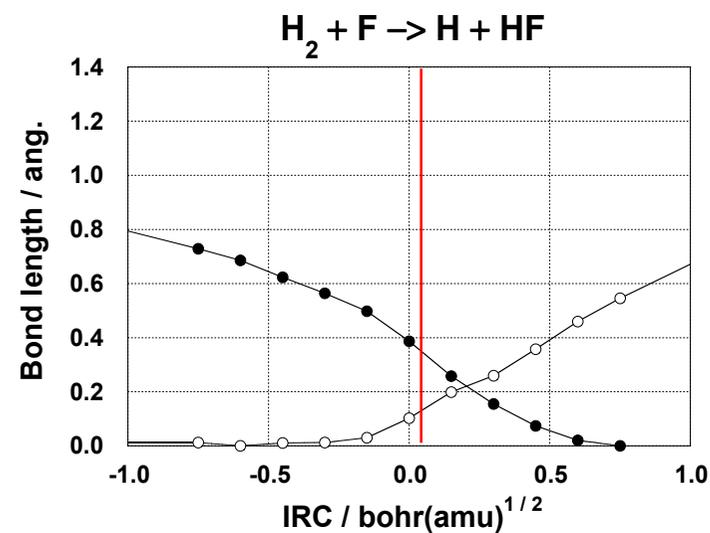
Occupation number analysis (2): HI



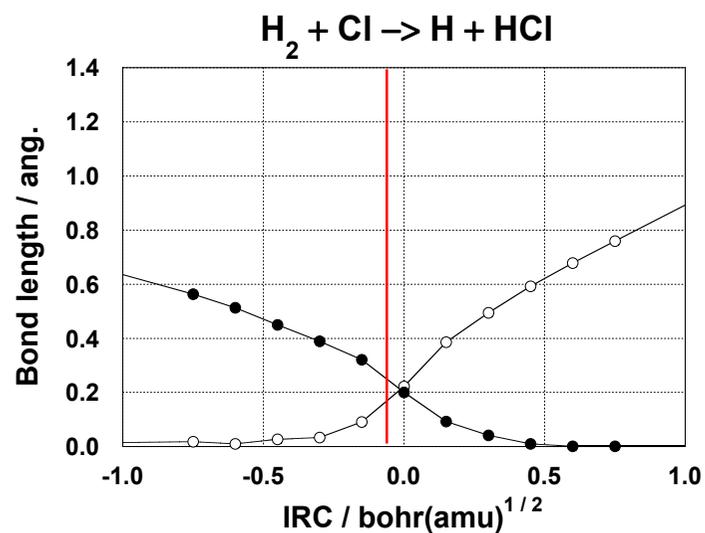
Occupation number analysis (2)



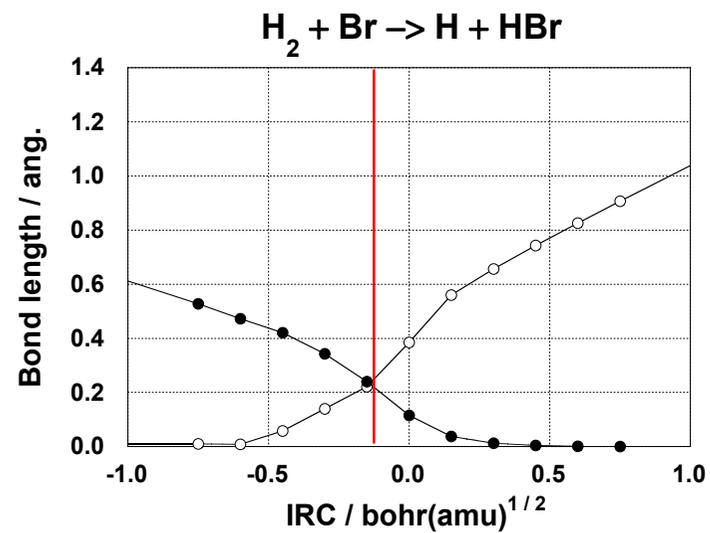
Change of bond length (Å): HF



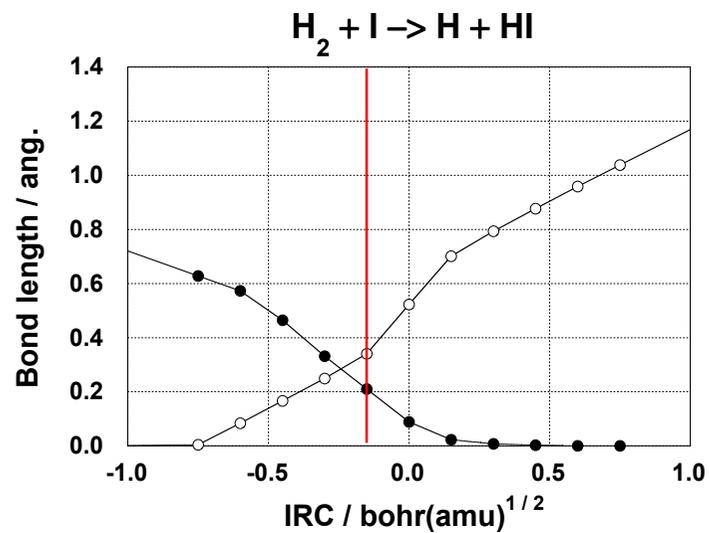
Change of bond length (Å): HCl



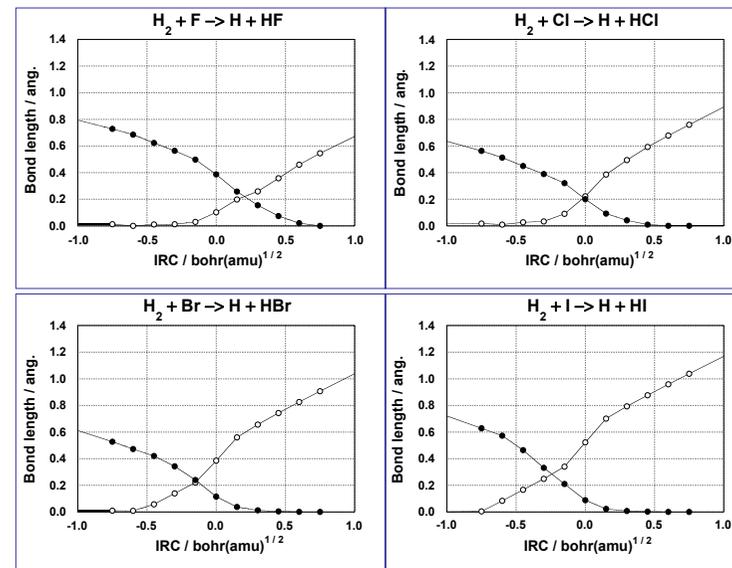
Change of bond length (Å): HBr



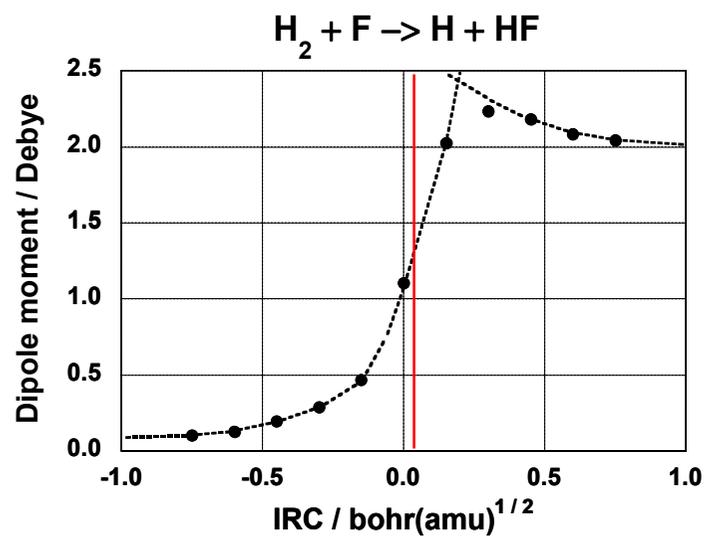
Change of bond length (Å): HI



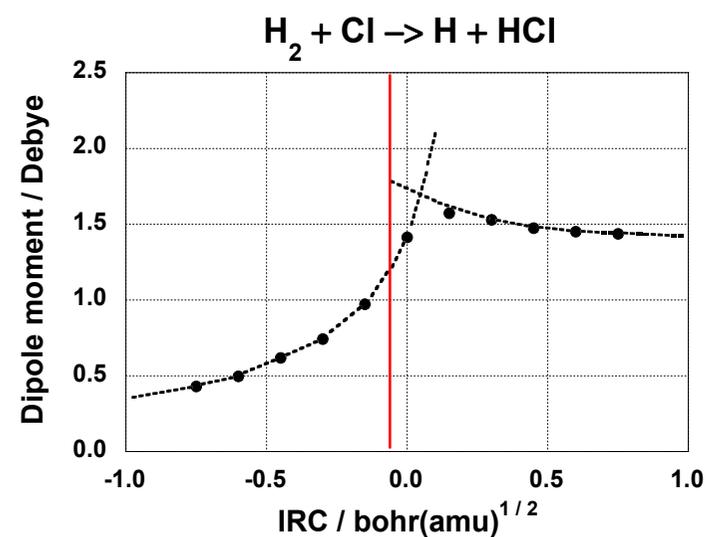
Change of bond length (Å)



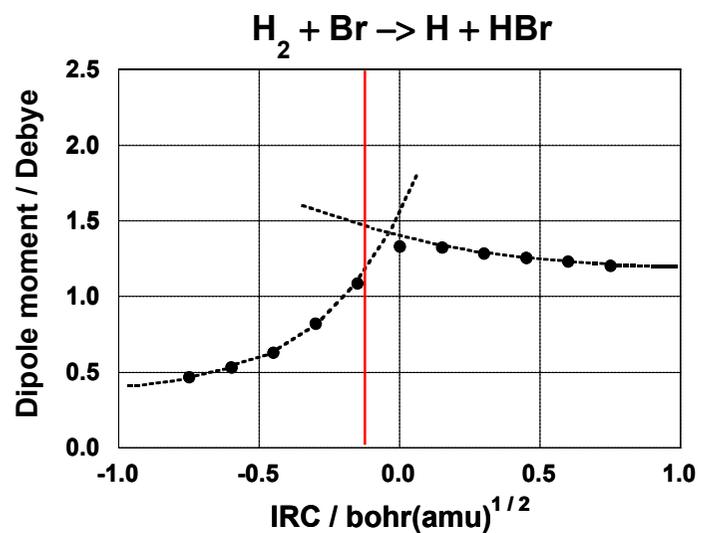
Electric dipole moment (debye): HF



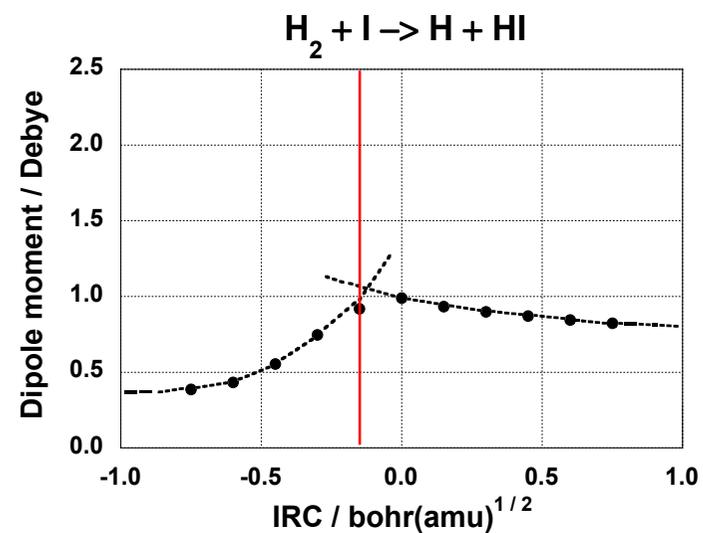
Electric dipole moment (debye): HCl



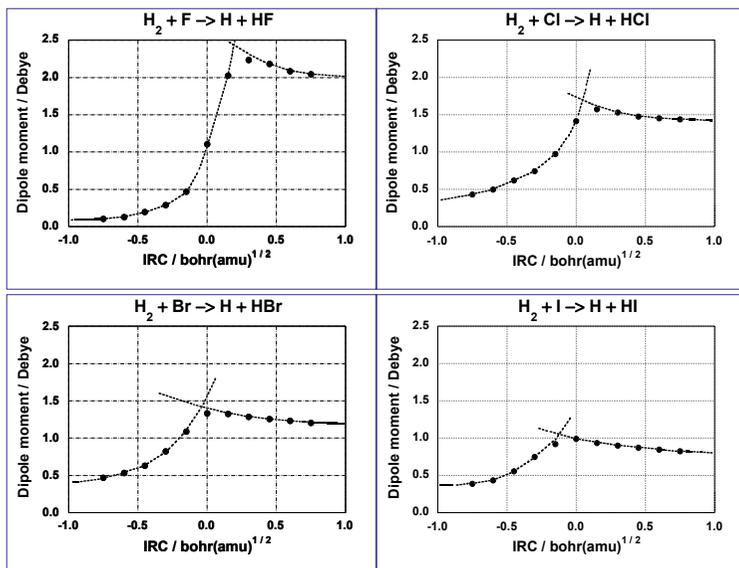
Electric dipole moment (debye): HBr



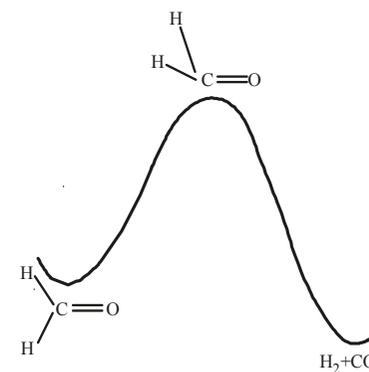
Electric dipole moment (debye): HI



Electric dipole moment (debye)

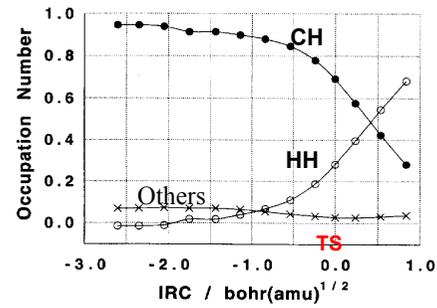


ホルムアルデヒドの単分子分解: $H_2CO \rightarrow H_2 + CO$

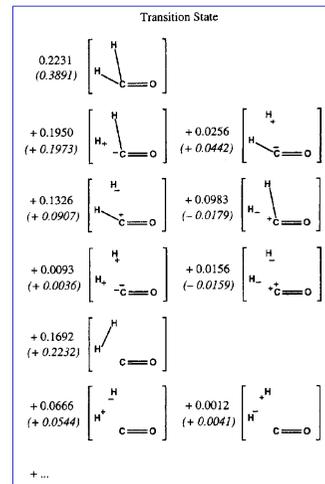


TSでは、C-H結合とH-H結合のどちらが優勢か？

Occupation number analysis

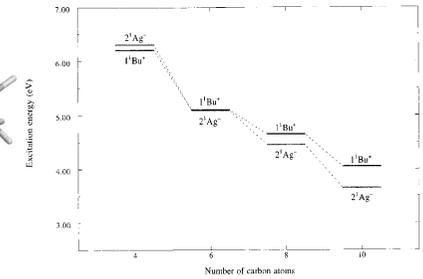
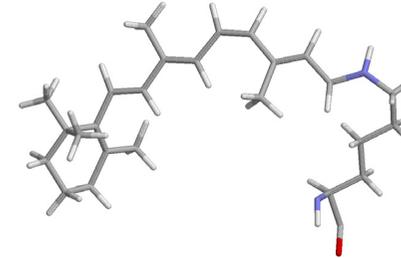


TSでは、
C-H結合 70%, H-H結合 24%
⇒CH結合が優勢である



Polyene: 励起状態の電子構造

- Polyeneの励起状態: retinalの光異性化のモデル、基礎的な理解
 - 1^1B_{1u} : HOMO-LUMO 1電子励起 (許容)
 - 2^1A_{1g} : HOMO-LUMO 2電子励起 (禁制)
 - $1^1B_{1u} > 2^1A_{1g}$



Polyene: 励起状態の電子構造

TABLE III
Main configurations in CASSCF wave functions of polyenes.

State	Transitions	Ethene	Butadiene	Hexatriene	Octatetraene	Decapentaene
$1^1A_g^-$	(Ground state) ...(3) ² (2) ² (1) ²	0.978	0.955	0.919	0.894	0.859
$1^1B_u^+$	1 → 1'	0.996	0.967	0.936	0.913	0.887
$2^1A_g^-$	1 → 2'		0.482	0.425	0.394	0.370
	2 → 1'		-0.503	-0.470	-0.434	-0.403
	(1) ² → (1') ²		-0.548	0.563	-0.560	0.544
1^3B_u	1 → 1'	1.000	0.928	0.900	0.848	0.811
$1^3A_g^-$	1 → 2'		0.482	0.425	0.394	0.370
	2 → 1'		-0.503	-0.470	-0.434	-0.403

Polyene: 励起状態の電子構造

Butadiene

Clear picture
 2^1A_g : 結合交替の反転した covalent状態
 1^1B_u : 2重結合部が分極した ionic状態



Structure	Occupation numbers	
	Orthogonal MO	Nonorthogonal MO
$2^1A_g^-$ (covalent)		
$[C=C=C-C]$	0.6059	0.6439
$[C=C-C=C]$	0.0789	0.0809
$[C-C=C-C] + [C-C-C=C]$	0.2330	0.1967
$[C^+-C-C^-] + [C^-C-C^+]$	0.0219	0.0249
$[C^-C-C^+C^-] + [C^+C^-C-C^+]$	0.0118	0.0166
$[C^-C^+C=C] + [C=C^+C^-C^-]$	0.0188	0.0169
$[C^+-C^-C=C] + [C=C-C^+-C^+]$	0.0154	0.0142
$[C-C-C^+C^+] + [C^+C^-C-C^-]$	0.0040	0.0040
$[C^+-C-C^-C^-]$	0.0037	0.0026
$[C^-C^+-C^+C^-]$	0.0028	0.0017
$[C^-C^+-C^-C^+] + [C^+-C^+-C^+-C^-]$	0.0038	0.0024
$[C^-C-C^+-C^-] + [C^+-C^+-C-C^-]$	0.0002	0.0000
$1^1B_u^+$ (ionic)		
$[C^-C^+-C=C] + [C=C-C^+-C^-]$	0.1940	0.2157
$[C^+C^-C=C] + [C=C-C^-C^+]$	0.1488	0.1655
$[C^-C=C-C^+] + [C^+-C=C-C^-]$	0.1362	0.1367
$[C^-C-C^+C^-] + [C^+-C^-C-C^+]$	0.1322	0.1278
$[C^+-C-C-C^-] + [C^-C^+-C-C^+]$	0.1006	0.0942
$[C^-C^+-C^+C^-] + [C^-C^+-C^-C^-]$	0.0948	0.1038
$[C^-C^+-C^-C^+] + [C^+-C^+-C^+-C^-]$	0.1900	0.1576
$[C^-C^+-C^+C^-] + [C^+-C^+-C^-C^-]$	0.0034	-0.0014

原子価結合法による 化学反応ダイナミクスの記述

INTRODUCTION

●化学反応機構の解明

1. 遷移状態やポテンシャル・エネルギー曲面の決定
(高い精度をもった波動関数とエネルギー)

2. 反応過程の結合描像

ex) VB-HL(Heitler-London)波動関数

$$\Psi_{HL} = a_{cov} \Phi_{HL}(covalent) + a_{ion} \Phi_{HL}(ionic)$$

●CASVB法

...CASSCF波動関数とその密度を変えずに、VB波動関数に変換する手法

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

CASSCF波動関数 ...配置関数(直交スピン固有関数)の線形結合

↓ VB構造に変換

CASVB波動関数 ...VB関数(非直交スピン固有関数)の線形結合

* CASSCF法の精度(波動関数、エネルギー)をそのままに、VB構造による明確な描像が得られる。

CASVB(complete active space valence bond)法

1. CASSCF法による分子軌道 $\{\phi_i\}$ と直交電子配置関数 Φ_i^{CSF} の決定

$$\Psi_{CASSCF} = \sum_i C_i \Phi_i^{CSF}, \quad \Phi_i^{CSF} = \Phi_i^{CSF}(\{\lambda_i\})$$

2. active 軌道間の線形結合によって局在化軌道(localized MO:LMO) $\{\phi_i\}$ を決定
 $\{\lambda_i\} \Rightarrow \{\phi_i\}$ (原子軌道様の直交LMO)

*ここでは局在化の方法としてBoys' localizationを用いた。

この方法では直交LMOを得ることになるが、他にも非直交LMOを得る方法もある。非直交LMOとすることで原子軌道により近い軌道を得ることができるが計算負荷が重くなる。

3. LMOによるCAS-CIを行い、その適当な線形結合をとることでspin paired function(VB構造)の組に変換する。

spin paired function

$$X - Y \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_X(1)\phi_Y(2) + \phi_Y(1)\phi_X(2)) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2))$$

*spin-paired functionは直交はしていないが、 S^2 の固有関数となっている線形独立なスピン関数である。

• 以上よりCASSCF関数とCASVB関数は同一関数の別の表現となっている。
つまり、CASVB法はCASSCF法の精度を失うことなく化学的描像を得られる方法である。

$$\left. \begin{aligned} \Psi_{CASSCF} &= \sum_i C_i \Phi_i^{CSF}, \quad \Phi_i^{CSF} = \Phi_i^{CSF}(\{\lambda_i\}) \\ \Psi_{CASVB} &= \sum_i A_i \Phi_i^{VB}, \quad \Phi_i^{VB} = \Phi_i^{VB}(\{\phi_i\}) \end{aligned} \right\} \sum_i C_i \Phi_i^{CSF} = \sum_i A_i \Phi_i^{VB}$$

この関係式より

$$A_i = \sum_j \Omega_{ij} C_j \quad \text{with} \quad \Omega_{ij} = \langle \Phi_i^{VB} | \Phi_j^{CSF} \rangle \quad \text{である。}$$

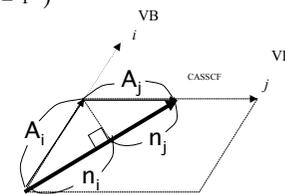
$$\Psi_{CASVB} = \sum_i A_i \Phi_i^{VB}, \quad \Phi_i^{VB} = \Phi_i^{VB}(\{\phi_i\})$$

CASVB占有数

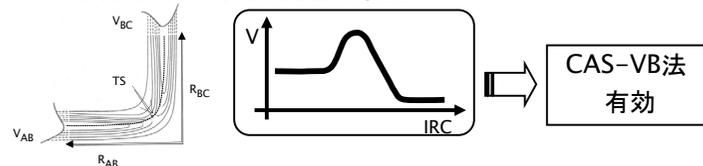
$$n_i = A_i^* \sum_j S_{ij} A_j \quad \text{with} \quad S_{ij} = \langle \Phi_i^{VB} | \Phi_j^{VB} \rangle \quad (\sum_i n_i = 1)$$

とすると n_i はVB構造の重み(weight)となる。

⇨ 占有数 n_i は各VB構造の寄与を定量的に表す量
(直交基底における係数の二乗に相当する量)

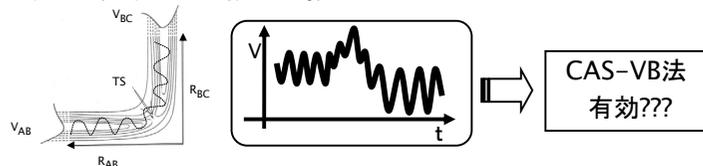


●静的な経路上(IRC)での結合の解析



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

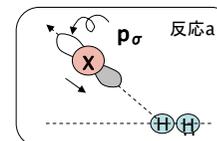
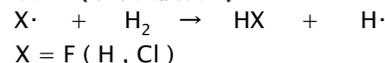
●動的な経路上での結合の解析



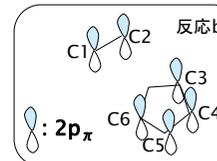
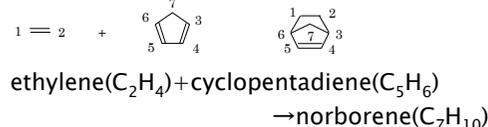
1. CAS-VB法と動力学を結びつけることで、動的な経路上において明確な結合描像が得られるか?
2. 特に、TSを通らない経路上ではどのような描像が得られるか?

CALCULATIONS

● 反応a (水素交換反応)



● 反応b (Diels-Alder反応)



● 分子軌道計算CASSCF法

active空間
 反応a → CAS(3,3)
 H 1s, F 2p_σ, Cl 3p_σ
 反応b → CAS(6,6)
 C1-C6 2p_π

基底関数(Dunning)

H,C : cc-pVDZ
 F,Cl : aug-cc-pVDZ

● 動力学計算Verlet法

time step 0.5fs

CASVB占有数解析

反応a VB共鳴構造: 8個

$$n[HH] \equiv n[F\cdot H-H] + n[F\cdot H^+H^+] + n[F\cdot H^-H^+] \quad n[\text{tail}] \equiv n[F^+ H\cdot H^-] + n[F^- H\cdot H^+]$$

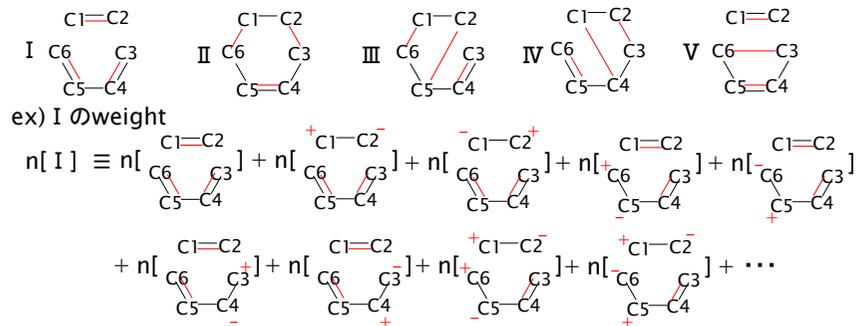
$$n[HF] \equiv n[F-H H\cdot] + n[F^+H^- H\cdot] + n[F^-H^+ H\cdot]$$

$n[HH(\text{cov})]$
 $n[HH(\text{ionic})]$

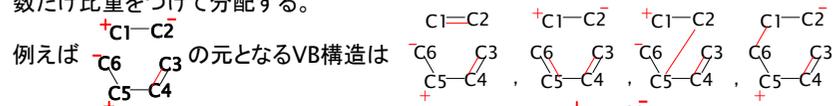
$n[HF(\text{cov})]$
 $n[HF(\text{ionic})]$

反応b VB共鳴構造: 175個

主な結合描像



元となるVB構造が一つでないVB構造の占有数は、元となるVB構造のそれぞれの占有数だけ比重をつけて分配する。

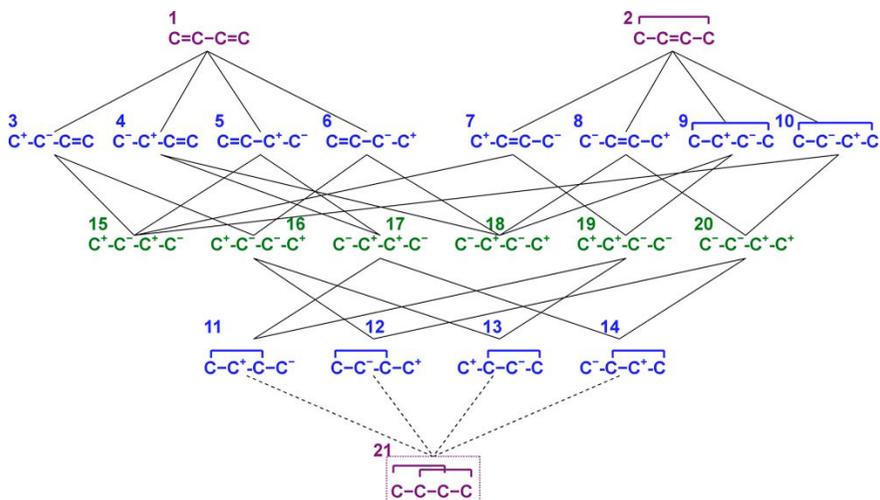


の4つであるので、各VB構造の占有数から比重をつけて $\begin{matrix} +C1-C2^- \\ C6-C3 \\ C5-C4 \end{matrix}$ の占有数を分配した。比重のつけ方の例を下に示す。

$$\left\{ \begin{matrix} C1=C2 \\ n[\begin{matrix} C6-C3 \\ C5-C4 \end{matrix}] \\ + \end{matrix} \right\} \times n[\begin{matrix} +C1-C2^- \\ C6-C3 \\ C5-C4 \end{matrix}] \Rightarrow n[\begin{matrix} C1=C2 \\ C6-C3 \\ C5-C4 \end{matrix}]$$

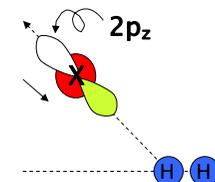
他の3つのVB構造についても、同様にして $\begin{matrix} +C1-C2^- \\ C6-C3 \\ C5-C4 \end{matrix}$ の占有数を分配する。

樹形図の例: ブタジエン



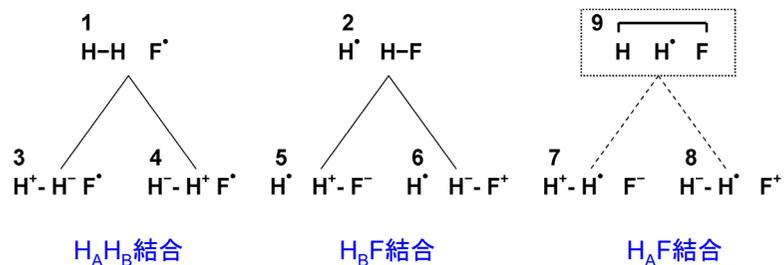
例1. 水素交換反応: $F+H_2 \rightarrow HF+H$

- **CASSCF/CASVB計算**
 - **Active空間CAS(3,3)**
 - Active軌道: F(2p_z), H(1s), H(1s)
 - 基底関数: F: aug-cc-pVDZ, H: cc-pVDZ
- **BO動力学**
 - **Verlet法**
 - Time step: 0.5 fs
 - **初期条件**
 - 1. 共線的、 $E_k(F) = 20$ kcal/mol
 - 2. 共線的、 $E_k(F) = 12.7$ kcal/mol
 - 3. $\angle 30^\circ$ 、 $E_k(F) = 30$ kcal/mol



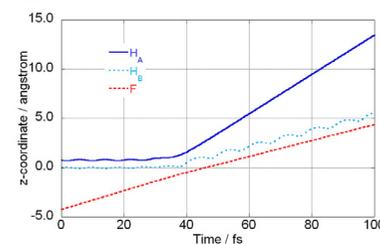
例1. 水素交換反応: $F+H_2 \rightarrow HF+H$

• 樹形図

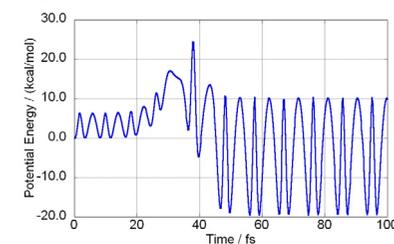


ケース1: 共線的, $E_k(F)=20$ kcal/mol

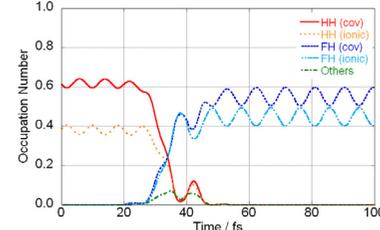
Distance



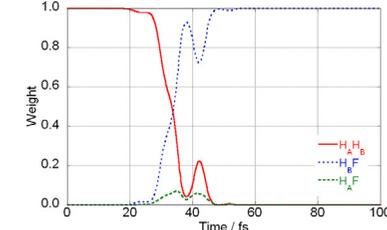
Potential Energy



Occupation Number

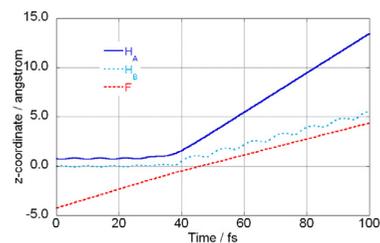


Weight of Bond Structure

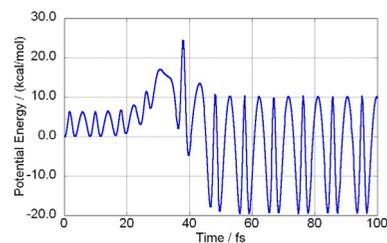


ケース1: 共線的, $E_K(F)=20$ kcal/mol

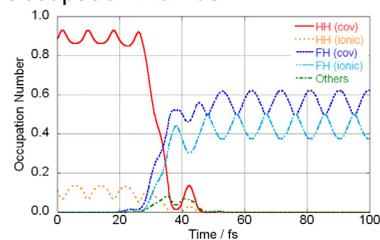
Distance



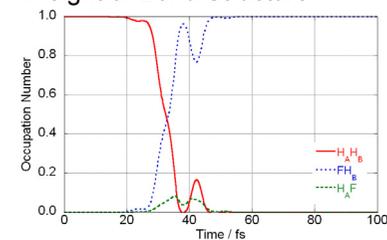
Potential Energy



Occupation Number

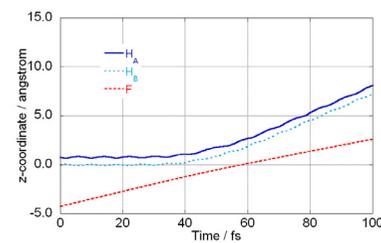


Weight of Bond Structure

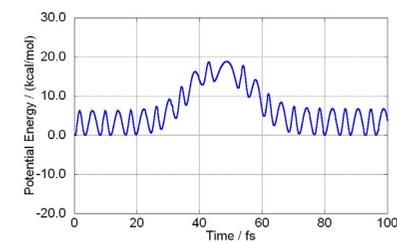


ケース2: 共線的, $E_K(F)=12.7$ kcal/mol

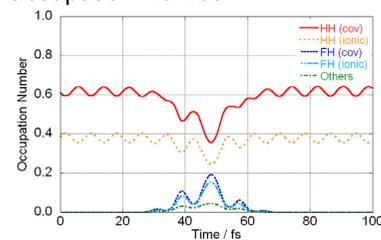
Distance



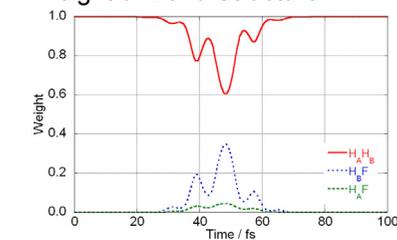
Potential Energy



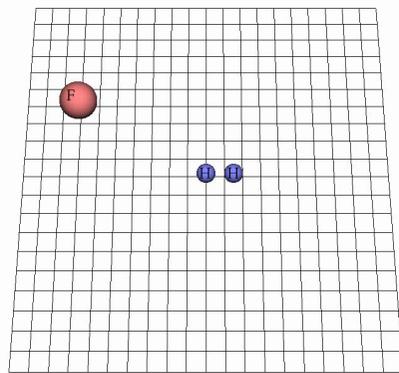
Occupation Number



Weight of Bond Structure

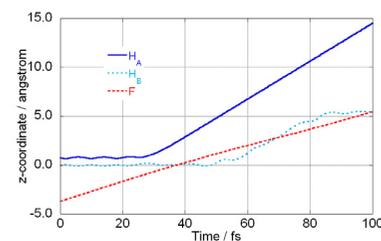


ケース3: $\angle 30^\circ$, $E_K(F)=30$ kcal/mol

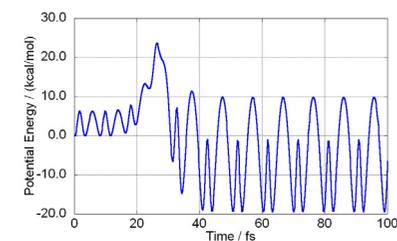


ケース3: $\angle 30^\circ$, $E_K(F)=30$ kcal/mol

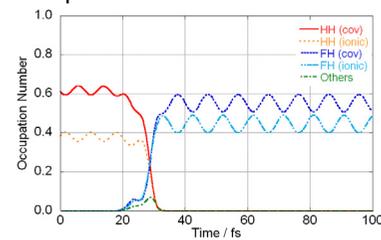
Distance



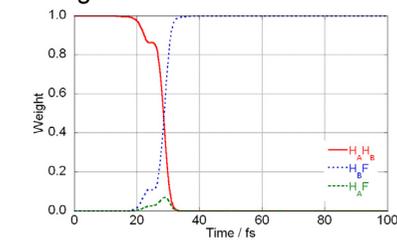
Potential Energy



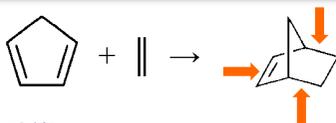
Occupation Number



Weight of Bond Structure



例2. Diels-Alder反応



• CASSCF/CASVB計算

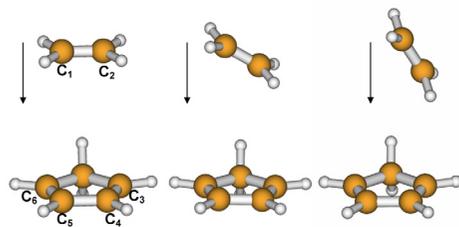
– Active空間CAS(6,6)

- Active軌道
 - エチレンπ軌道、シクロペンタジエンπ軌道
 - ノルボルネン: π軌道、σ軌道×2
- 基底関数: cc-pVDZ基底

• BO動力学

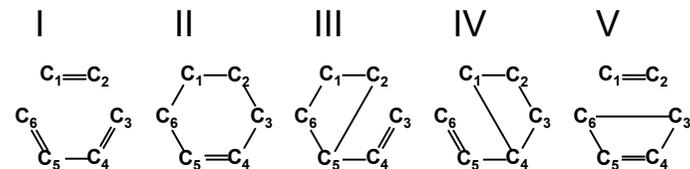
– 初期条件

1. 対称経路
2. 非対称経路、 $\angle 30^\circ$
3. 非対称経路、 $\angle 60^\circ$



例2. Diels-Alder反応

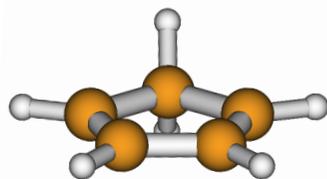
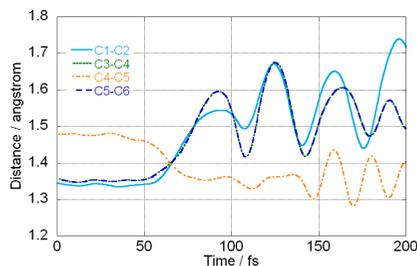
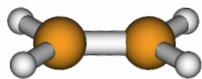
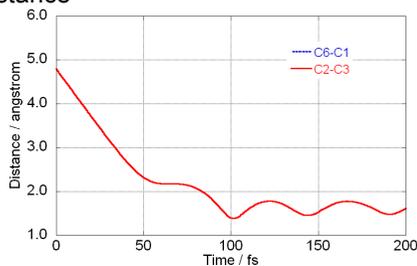
• ルート共鳴構造



- I: エチレン+シクロペンタジエン(反応物)
- II: ノルボルネン(生成物)
- III, IV: 一方が結合
- V: シクロペンタジエンの結合交替が反転(反応物の副構造)

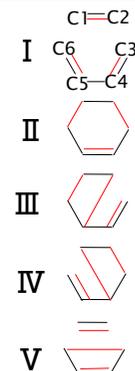
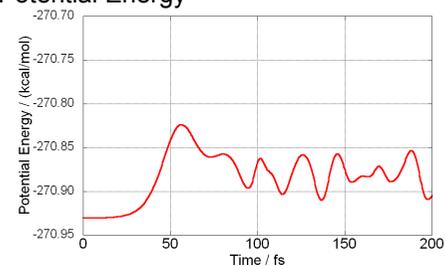
ケース1: 対称経路

Distance

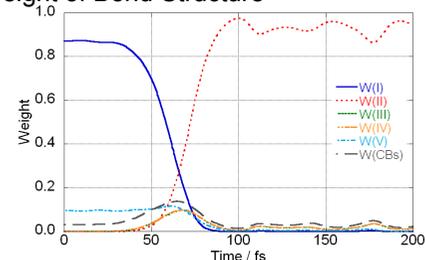


ケース1: 対称経路

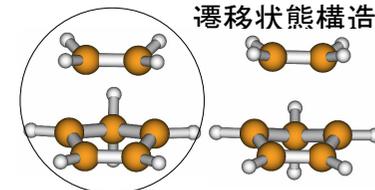
Potential Energy



Weight of Bond Structure

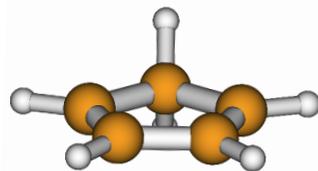
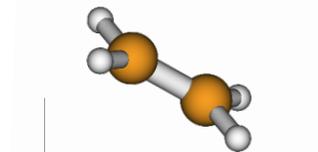
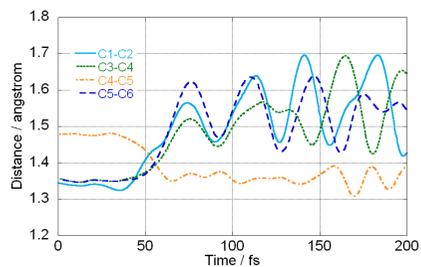
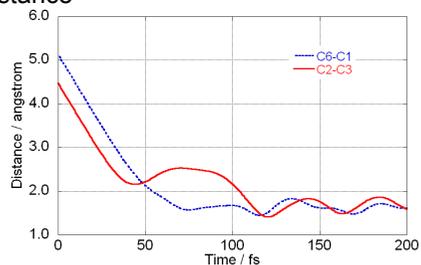


遷移状態構造



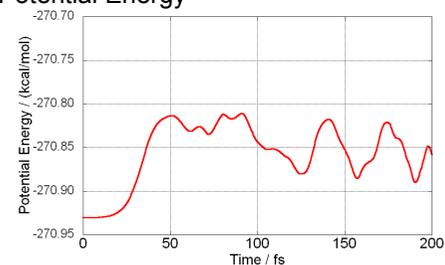
ケース2: 非対称経路, $\angle 30^\circ$

Distance

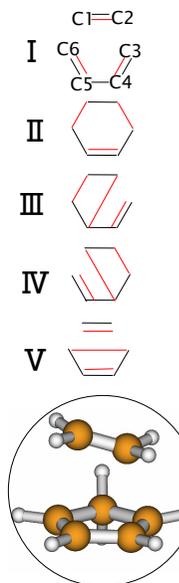
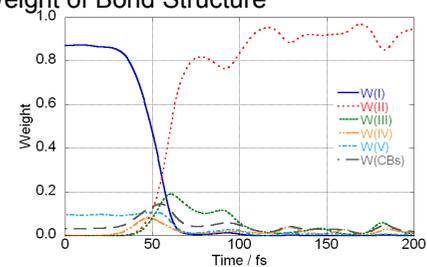


ケース2: 非対称経路, $\angle 30^\circ$

Potential Energy

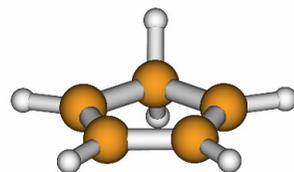
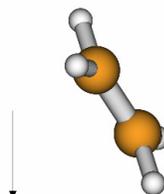
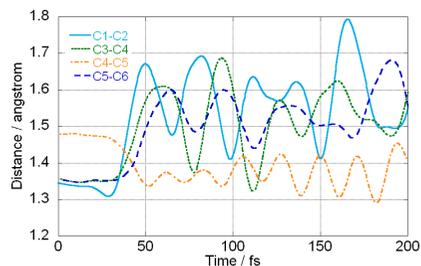
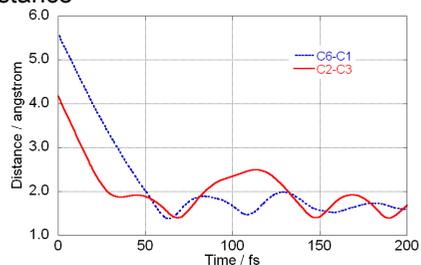


Weight of Bond Structure

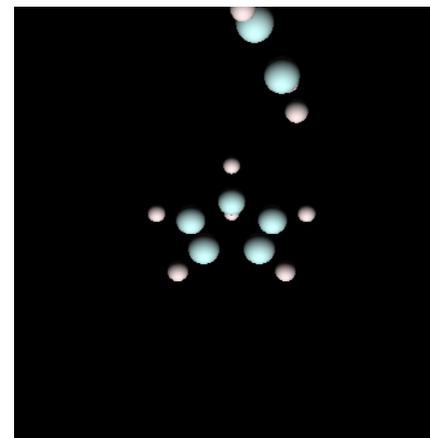


ケース3: 非対称経路, $\angle 60^\circ$

Distance

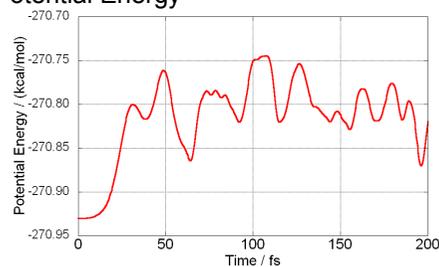


ケース3: 非対称経路, $\angle 60^\circ$

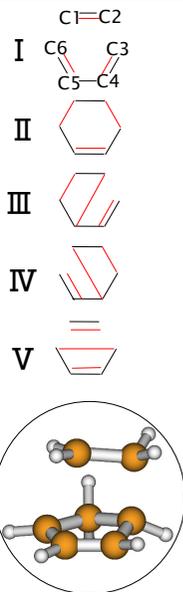
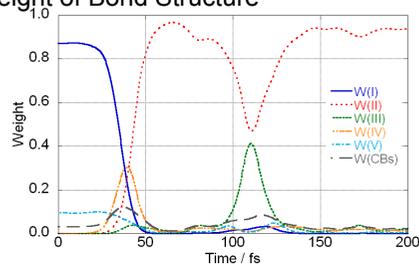


ケース3: 非対称経路, $\angle 60^\circ$

Potential Energy



Weight of Bond Structure

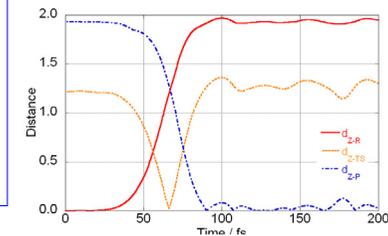


反応物、遷移状態、生成物からの電子状態的距離

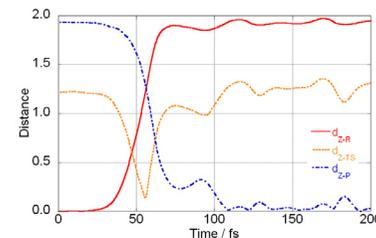
異なる構造における電子状態的な距離

$$d_{X-Y} = \max(|W_I(X) - W_I(Y)|, |W_{II}(X) - W_{II}(Y)|, |W_{III}(X) - W_{III}(Y)|, |W_{IV}(X) - W_{IV}(Y)|, |W_V(X) - W_V(Y)|, |W_{CBs}(X) - W_{CBs}(Y)|)$$

Case 1



Case 2



Case 3

