



Title	反応系ポテンシャルエネルギー曲面計算の一方法
Author(s)	安盛, 岩雄
Description	講演要旨 Contributed Papers
Citation	觸媒, 12, 8-11
Issue Date	1955-12
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22470
Type	departmental bulletin paper
File Information	12_P8-11.pdf



反応系ポテンシャルエネルギー曲面計算の一方法

安 盛 岩 雄

(東京工業大學物理化學教室)

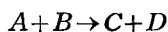
化学反応速度を理論的に扱うためには先ず反応系のポテンシャルエネルギー曲面を明らかにすることが必要であつて、その知識に基づいて原系から生成系への移行速度が求められる。

この後者については「絶対反応速度論」がよく役立つにも拘らず、その基礎となる曲面の構成については Eyring による「半経験的方法¹⁾」以外には活性化エネルギーについての二、三の経験的規則²⁾が知られているにすぎず、反応速度論発展の大きな障害となつている。この問題は本質的に任意の核配置での多原子分子のエネルギー状態を求めることに相当するので、今日分子エネルギーの完全な計算が数学的困難のために、 H_2 、 H_2^+ の様な簡単な系に限ぎられていることを考えると一般の反応について正確な曲面を求めると云うことは殆んど不可能に近い。

然し乍ら、何等かの近似的方法によつて種々の素反応の活性化エネルギーの order、曲面の概形でも知ることが望ましく、これは又いくつかの素反応から成立つていると考えられる一般の反応を実験的立場から解析する場合に有力な補助手段を与えるものと考えられる。Eyring の方法はこの要求を一部充して来たのであるが、より根拠の確かな、適用範囲のひろい方法が望まれる。演者はこの問題についての一つの試みとして結合固有函数法³⁾の変形によつてポテンシャルエネルギー曲面を計算する一方法を提出する。ここではその方法についての一般の考察を行い、次に最も簡単な反応系である水素分子原子反応についての方法の適用性を検討した結果、およびこれに基づいて導いた二、三の近似式とその性質について述べる。

一般的考察

分子 (又は原子) A, B, C, D から成る素反応



において、原系 (又は生成系) の電子状態を表わす波動函数を構成分子間に相互作用がないとして次のようにかく。

$$\psi_{A+B} = \psi_A \cdot \psi_B, \quad \psi_{C+D} = \psi_C \cdot \psi_D \quad \text{等} \quad (1)$$

ここで ψ_A および ψ_B は分子 (原子) A および B のある一定の電子状態についての正しい波動函数であるとする。全反応系の波動函数をこれらの構成函数の線型結合によつて近似する。

$$\begin{aligned} \Psi &= \sum_m C_m \phi_m = \sum_m C_m \mathfrak{N} \psi_{A_m} \cdot \psi_{B_m} \\ &= C_1 \mathfrak{N} \psi_A \cdot \psi_B + C_2 \mathfrak{N} \psi_{A'} \cdot \psi_{B'} + \dots \\ &\quad \dots + C_n \mathfrak{N} \psi_C \cdot \psi_D + \dots \end{aligned} \quad (2)$$

ここに \mathfrak{N} は分子 A_m 又は B_m のみについての電子座標交換について反対称函数である $\psi_{A_m} \cdot \psi_{B_m}$ を全体として反対称化する演算子である⁴⁾。(2) から系のエネルギーは次の永年方程式

の解として得られる。

$$\text{Det. } |H_{mn} - E \cdot S_{mn}| = 0 \quad (3)$$

$$\text{ここに } H_{mn} = \int \phi_m^* H \phi_n d\tau, \quad S_{mn} = \int \phi_m^* \phi_n d\tau.$$

H は核の位置を固定した反応系の全電子についてのハミルトニアンである。 H を状態 n についての部分 H_n と相互作用項 H'_n とに分けると

$$H = H_n + H'_n \quad (4)$$

n 状態のエネルギー固有値を E_n とすれば、 $H_n \phi_n = H_n \phi_{An} \cdot \phi_{Bn} = E_n \phi_{An} \cdot \phi_{Bn}$ が成立つから (3) は容易に

$$\text{Det. } |(E_n - E) S_{mn} + H'_{mn}| = 0 \quad (5)$$

$$\text{となる。ここに } H'_{mn} = \int \phi_m^* H'_n \phi_n d\tau.$$

反応系内のすべての結合のエネルギーが同一の自由原子の状態から測られている時には、 E_n および E はその原子状態を基準とした構成分子状態 n および全系のエネルギーとすることができる。従つて何等かの方法によつて E_n が実測されていればその値を利用し得る。例えば n 状態が二原子分子であれば、その結合エネルギーは分光学的に決められたパラメーターを含む Morse 函数によつて与えられる。 S_{mn} および H'_{mn} は真の波動函数 ψ_m および ψ_n の近似として適当な解析型函数を与えることによつて計算し得る。しかしこれらの値を複雑な計算を行うことなしに定めることが望ましい。

次にこの方法を多電子原子を含む反応系に適用するためには二、三の簡単化仮定が必要である。

(a) 内殻電子を有する原子の与かる反応。

内殻軌道がその原子および他原子の価電子軌道と直交しているとすれば、価電子のみを含むエネルギー項の他に内殻電子によるクーロン反撥および交換反撥項が H_{mn} の中に現われる。しかし内殻電子分布は球対称であるから適当な有効核電荷をとることによつて計算を簡単にし得る。

(b) 方向性価電子および lone pair 電子を有する原子系の反応。

各原子の方向性価電子および lone pair 電子の向きを各構成分子状態 n の結合エネルギーを最大とするように決めた構成波動函数から (2) に従つて全系の函数を決める。

水素分子原子反応についての曲面計算。

反応系の状態は二重項に属するから第一近似として水素分子の一重項状態 $^1\Sigma_g^+$ および水素原子の二重項状態 3S のみをとると (2) に従つて

$$\begin{aligned} \Psi = & C_1 \mathcal{Q} \phi_{ab}(1, 2) \chi_{ab}(1, 2) \cdot \phi_c(3) \chi_c(3) \\ & + C_2 \mathcal{Q} \phi_{bc}(1, 2) \chi_{bc}(1, 2) \cdot \phi_a(3) \chi_a(3) \\ & + C_3 \mathcal{Q} \phi_{ca}(1, 2) \chi_{ca}(1, 2) \cdot \phi_b(3) \chi_b(3) \end{aligned} \quad (6)$$

ここに a, b, c は各水素原子、 $\phi_{ab}(1, 2)$ は電子 1, 2 についての $H_a H_b$ 分子の一重項軌道函数、 $\phi_c(3)$ は電子 3 についての H_c 原子の 1S 軌道函数、 $\chi_{ab}(1, 2)$ および $\chi_c(3)$ はスピン函数でそれぞれ

$$\chi_{ab}(1, 2) = \alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1), \quad \chi_c(3) = \alpha(3)$$

である。 \mathcal{Q} を作用させると (b) の第一項は

$$\begin{aligned} & \Re \phi_{ab}(1, 2) \chi_{ab}(1, 2) \cdot \phi_c(3) \chi_c(3) \\ &= \phi_{ab}(1, 2) \chi_{ab}(1, 2) \cdot \phi_c(3) \chi_c(3) \\ & \quad + \phi_{ab}(2, 3) \chi_{ab}(2, 3) \cdot \phi_c(1) \chi_c(1) \\ & \quad + \phi_{ab}(3, 1) \chi_{ab}(3, 1) \cdot \phi_c(2) \chi_c(2) \end{aligned}$$

となる。第1表に $\phi_{ab}(1, 2)$ 等の近似函数として、(1) Heitler-London (H.L), (2) Wang, (3) H.L+ion, (4) Wang+ion の諸函数⁶⁾ によつて計算した線状対称配置の H_3 系エネルギーを示した。

第 1 表

函 数 型	H.L	H.L+I	Wang	Wang+I
E_{H_3} (Kcal/mol)	-76.8 (-53.11)	-75.0 (-60.39)	-84.2 (-56.16)	-83.7 (-67.09)
E_{H_2} (Kcal/mol)	-109.5 (-72.18)	-109.5 (-74.02)	-109.5 (-86.94)	-109.5 (-92.24)
E_a (Kcal/mol)	32.7 (19.07)	34.5 (13.63)	25.3 (30.78)	25.8 (25.15)
r_a (a.u.)	1.87 (2.00)	1.88 (2.00)	1.72 (1.89)	1.75 (1.84)

註 E_{H_3} : 活性点における反応系エネルギー
 E_{H_2} : 原系平衡核間距離における H_2 分子のエネルギー
 r_a : 活性点における核間距離

第 2 表

有効核電荷 \bar{Z}	1.0	1.166	1.3	1.4	1.5
E_{H_3} (Kcal/mol)	-76.8	-88.1	-96.3	-101.2	-105.0
r_a (a.u.)	1.87	1.77	1.71	1.65	1.60

尚比較のため括弧内に Hirschfelder, Rosen および Eyring によつて行われた計算結果を示した⁶⁾。曲面の概形は略同様である。Wang 型函数による計算の場合核有効電荷 \bar{Z} の増加につれて系のエネルギーは減少し、 $\bar{Z}=1.45$ の時実測値 -103 Kcal/mol に一致する。(第2表)上の結果から、

- (1) 本方法による計算は先の H.R.E. による値を著しく改善する。
- (2) 結合の近似函数における ion 項の導入は大きい効果をもたらさない。
- (3) 核有効電荷 \bar{Z} をパラメーターとして含む近似式を得る可能性がある。

等が知られた。

この方法に基づく近似式。

(5) における S_{mn} および H'_{mn} の評価の仕方によつて種々の段階の近似式が得られる。ここでは Wang 型函数を用いた理論式に基づく近似について考察する。

(a) 各原子の価電子軌道が直交しているとする場合。

S_{mn} は結合固有函数法と同様の考察によつて得られる⁷⁾。例えば上の H_3 系では S_{11} は

$$S_{11} = 1 + S_{ab}^2 - \frac{1}{2} S_{bc}^2 - \frac{1}{2} S_{ac}^2 - S_{ab} \cdot S_{bc} \cdot S_{ca}$$

であるからこの場合 $S_{11} = 1$ となる。 H'_{mn} の評価については次の場合が考えられる。

(1) 多中心エネルギー積分の省略によつて H'_{mn} を各結合のクーロンエネルギー Q 、および交換エネルギー J の函数として表わす。例えば H_3 系の H'_{11} については

$$H'_{11} \doteq Q_{ac} + Q_{bc} - \frac{1}{2} J_{ac} - \frac{1}{2} J_{bc} \quad (7)$$

$$Q_{ac} = 1/R_{ac} + M_{ac} - K_{c,A} - K_{a,c}$$

$$J_{ac} = N_{ac} + S_{ac}^2 \cdot 1/R_{ac} - S_{ac} (J_{ac,A} + J_{ac,C})$$

となる⁸⁾。ここで Q_{ac} 、 J_{ac} 等を結合エネルギー E_{ac} から $E_{ac} = Q_{ac} + J_{ac}$ 、 $Q_{ac} = \rho E_{ac}$ によつて決めると Eyring の方法に対応する近似となる。

(2) 多中心エネルギー積分の和および Q の和は何れも交換項 J に比べて小さく、これ等を省略すればさらに簡単化される。

$$H'_{11} \doteq -\frac{1}{2} J_{ac} - \frac{1}{2} J_{bc} \quad (8)$$

(b) 原子軌道の非直交性を考慮する場合。

主量子数 $n=2$ 迄の原子軌道については S_{mn} は分子積分表⁹⁾ を利用して容易に求め得る。 H'_{mn} については (a) における (1) および (2) と同様の近似が用いられる。 Q 、 J 等の計算については \bar{Z} を新しいパラメーターとして用いる事ができる。

文 献

- 1) Glasstone, Laidler & Eyring, "The Theory of Rate Processes". p. 85.
- 2) 例えば文献 1) p. 150. 音在, "觸媒" 第7輯, p. 78 (昭 26).
- 3) Eyring, Walter & Kimball, Quantum Chemistry p. 232.
- 4) Moffitt, Proc. Roy. Soc., A 120, 245 (1951).
- 5) Hirschfelder & Linnett, J. Chem. Phys., 18, 130 (1950).
- 6) Hirschfelder, Rosen & Eyring, J. Chem. Phys., 4, 121 (1936).
- 7) 文献 3) p. 240.
- 8) 記號は Kotani, Amemiya & Simose, Proc. Phys-Math. Soc. Japan, 20, Extra 1 (1938), Extra 1 (1940) 参照.
- 9) 例えば文献 8) 参照.