

# エネルギー分割法

## Energy Decomposition Analysis (EDA)

$$BE = E_{\text{complex}} - E_{\text{isolated molecules}}$$

$$\begin{aligned} BE &= DEF + INT' && \text{経路 A} \\ &= INT + RLX && \text{経路 B} \end{aligned} \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} BE &= DEF + INT' \\ &= INT + RLX \end{aligned}} \right\}$$

◎ モノマーの変形と相互作用が別々に起こる

*BE* : 安定化エネルギー

*DEF* : モノマーの変形に要するエネルギー (>0)

*INT'* : 変形モノマー間の相互作用エネルギー

*INT* : 非変形モノマー間の相互作用エネルギー

*RLX* : 構造緩和による安定化エネルギー (<0)

$$BE = DEF(s) + INT(s) \quad s : \text{反応座標}$$

経路 C

◎ 反応座標に沿って、モノマーの変形と相互作用が同時に起こる

## <分子間相互作用の成分の分類>

INT, INT', INT(s)を区別しない

$$INT(INT', INT(s)) =$$

$$ES + EX + PL + CT + MIX + DISP$$

*ES* : 静電 (Coulomb) 相互作用 (引力)

*EX* : 交換相互作用 (反発)

*PL* : 分極相互作用 (引力)

極性分子と無極性分子間に働く力.  
永久双極子と誘起双極子の間に働く  
静電力.

*CT* : 電荷移動相互作用 (引力)

*MIX* : 以上の種々の相互作用成分間の  
高次の交差項

*DISP* : 分散力 (引力)

無極性分子間に働く力. 一時双極  
子と誘起双極子の間に働く静電力

<エネルギー成分をどのように求めるか>

- 分子 A と B は, 既に変形してあるものとする.
- 孤立分子 A と B の波動関数をそれぞれ  $\psi_A^0, \psi_B^0$  とし, エネルギーを  $E_0 = E_A^0 + E_B^0$  とする.
- 錯体(AB)の波動関数は,  $\psi_A^0, \psi_B^0$  の積で表される.

$$\psi_1 = \psi_A^0 \cdot \psi_B^0, \quad E_1 = E_0 + ES$$

$$\psi_2 = \psi_A \cdot \psi_B, \quad E_2 = E_1 + PL$$

他分子の場によって変化 (分極)  
することを許した波動関数

$$\psi_3 = A(\psi_A^0 \cdot \psi_B^0), \quad E_3 = E_1 + EX$$

$A$  : 反対称化演算子

AB 間で電子の交換が許されることを示す

$$\psi_4 = \psi_{A \rightarrow B^*} \cdot \psi_{B \rightarrow A^*}, \quad E_4 = E_I' + CT$$

電荷移動を許した波動関数  
A→B\*, B→A\*
↑  
E<sub>I</sub>に分子間交換積分の  
寄与を加えたもの

$$\psi_{4,A \rightarrow B} = \psi_{A \rightarrow B^*} \cdot \psi_A^0, \quad CT_{A \rightarrow B}$$

A→B\*のみ許す波動関数    A→B\*電荷移動エネルギー

$$\psi_{4,B \rightarrow A} = \psi_{B \rightarrow A^*} \cdot \psi_B^0, \quad CT_{B \rightarrow A}$$

B→A\*のみ許す波動関数    B→A\*電荷移動エネルギー

$$CT = CT_{A \rightarrow B} + CT_{B \rightarrow A} + CT_{MIX}$$

両方向の電荷移動が同時に  
起こることによる補正項

$$\psi_5 = A(\psi_{AB}), \quad E_5 = E_0 + INT$$

全系の波動関数

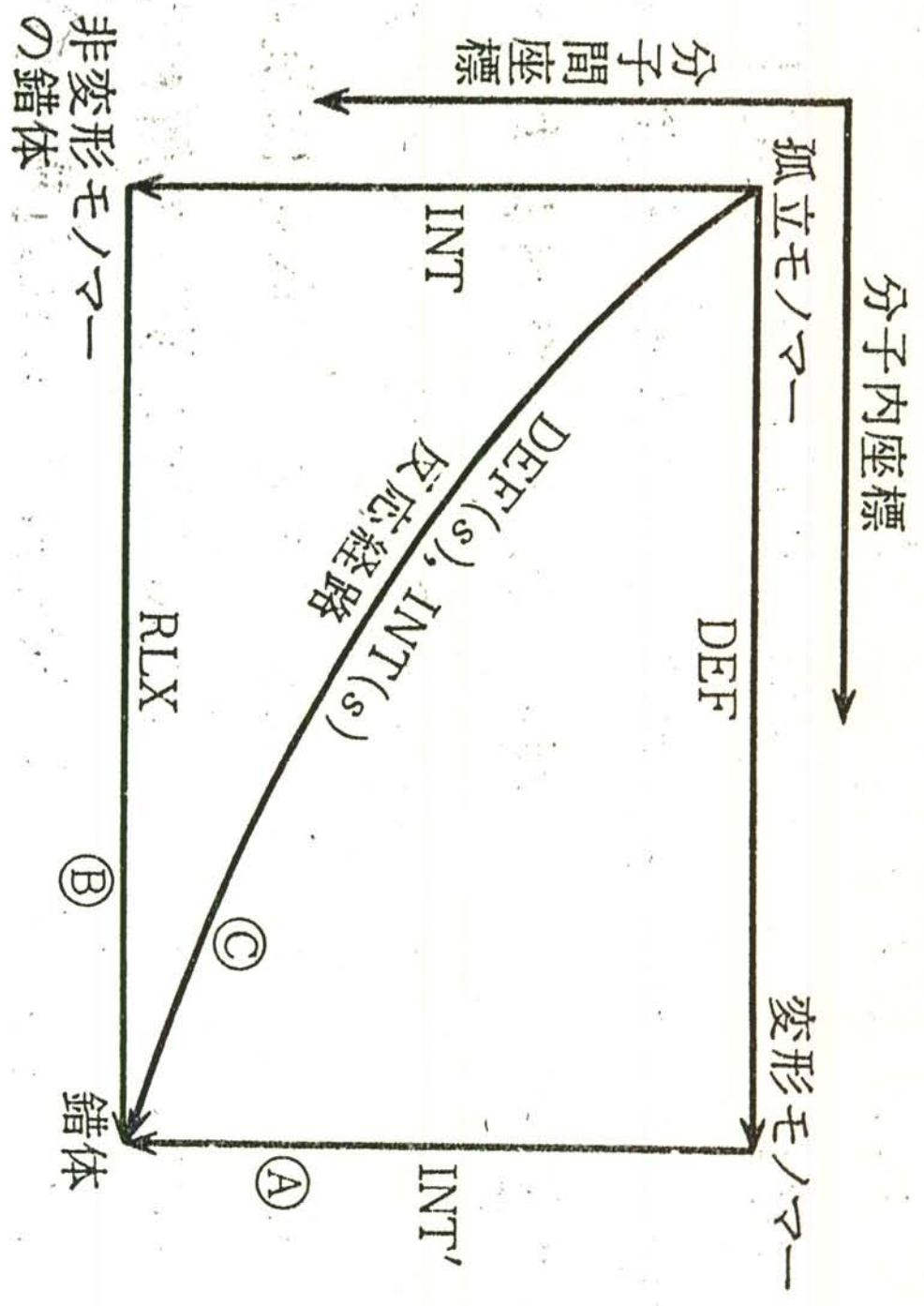
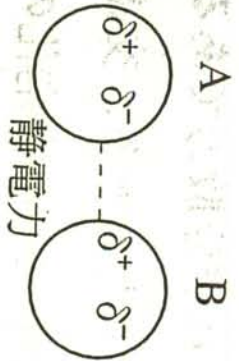
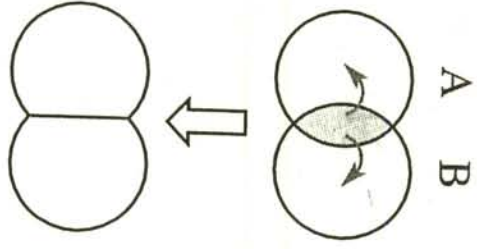


図 4.9 分子の変形を考慮したときの結合エネルギーの分割. (A), (B), (C)は3つの経路.

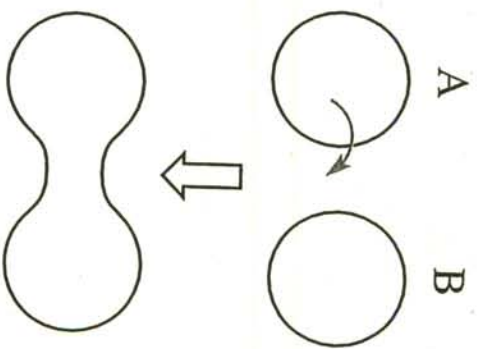
(a) 静電相互作用 (ES)



(b) 交換相互作用 (EX)



(c) 電荷移動相互作用 (CT)



(d) 分極相互作用 (PL)

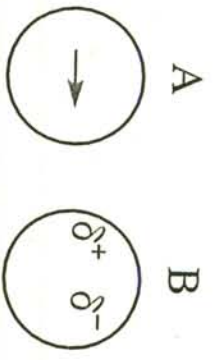


図 1・44 分子 A と B の間の相互作用成分. 矢印は電子の流れを表す.

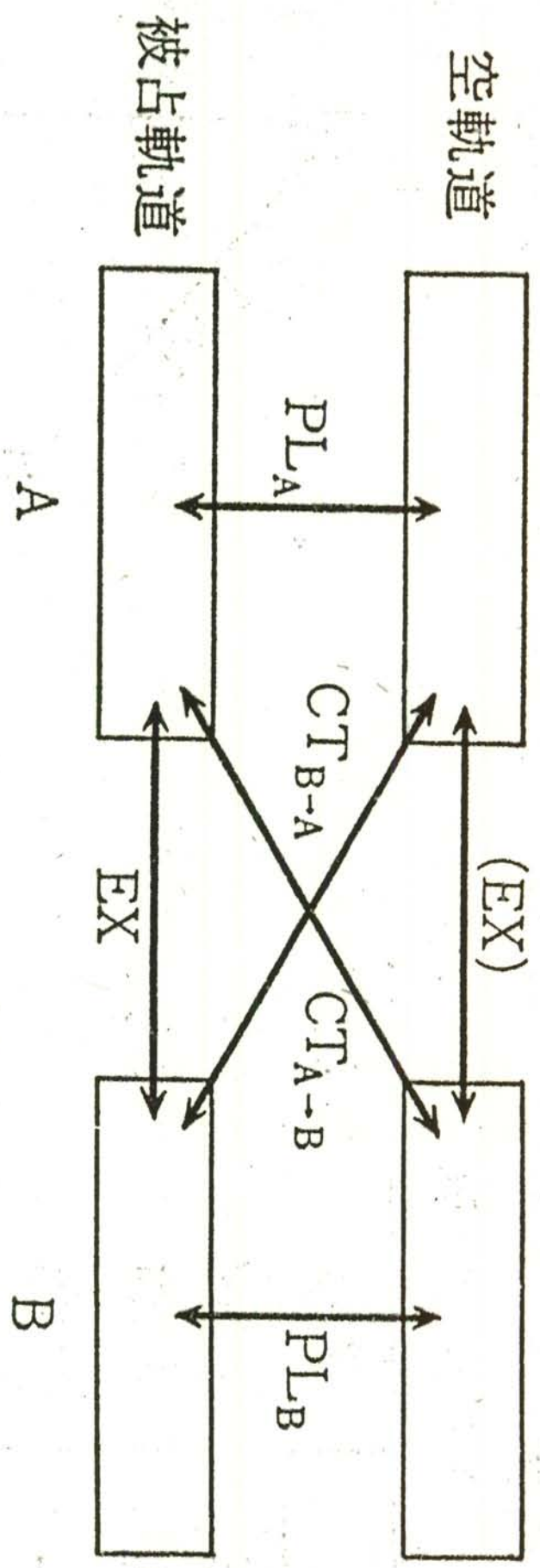


図4.10 軌道相互作用とエネルギー成分

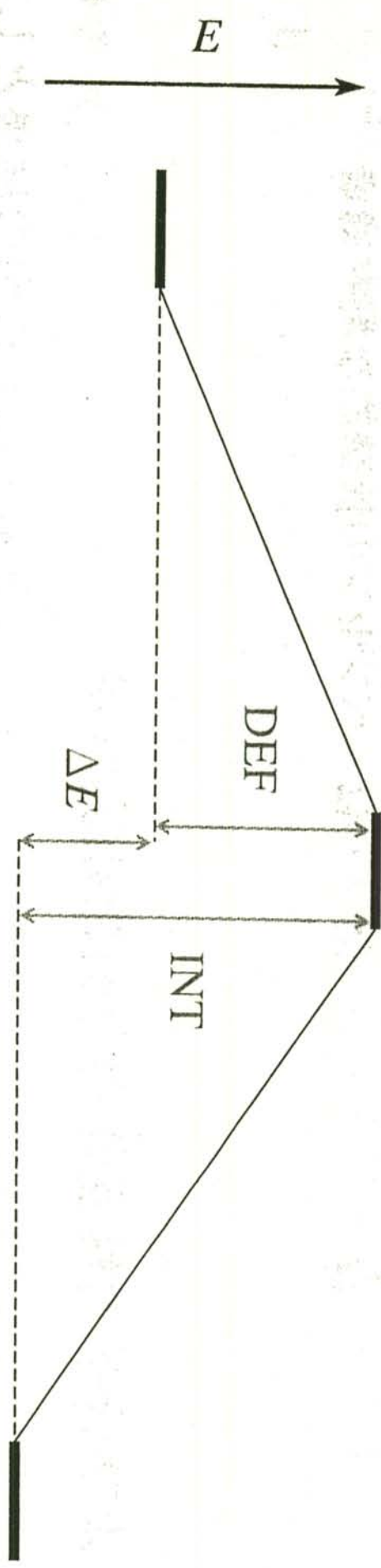
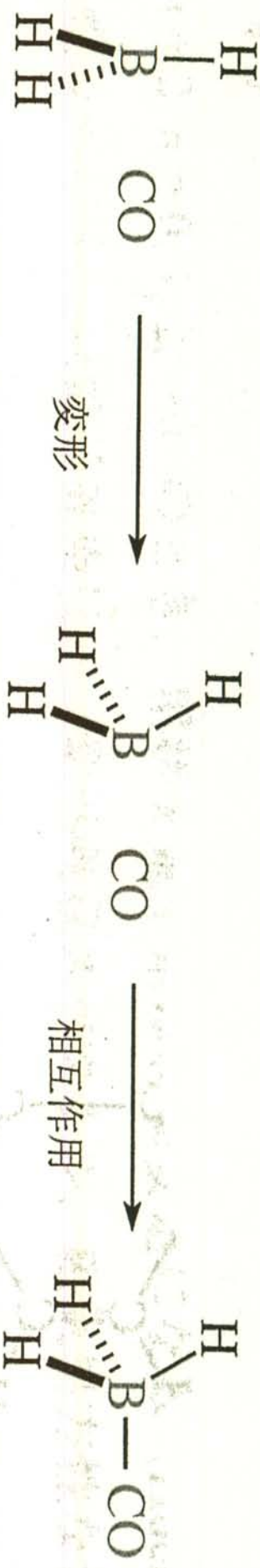


図 1・43  $\text{H}_3\text{BCO}$  の  $\text{H}_3\text{B}$  と  $\text{CO}$  の結合エネルギー  $\Delta E$  の変形エネルギー (DEF) と相互作用エネルギー (INT) への分解

$$\text{INT} = \text{ES} + \text{EX} + \text{CT} + \text{PL} + \text{MIX} + \text{DISP}$$



表 10-10  $H_3B \cdots CO$  錯体の相互作用エネルギー成分の距離依存性<sup>a)</sup>

$R_{B \cdots C}(\text{\AA})$	1.57	1.77	2.30	3.00
$\Delta E_{SCF}$	-27.9	-24.5	-11.3	-4.1
<i>ES</i>	-70.0	-42.2	-10.4	-2.2
<i>EX</i>	118.0	63.3	10.6	0.8
<i>PL</i>	-82.2	-33.0	-3.1	-0.3
<i>CT</i>	-89.5	-40.3	-9.5	-2.5
$H_3B \rightarrow CO$		-26.5	-7.8	
$H_3B \rightarrow CO$		-12.7	-1.5	
<i>MIX</i>	95.0	27.4	1.2	0.1

a) 4-31G 基底. kcal/mol.

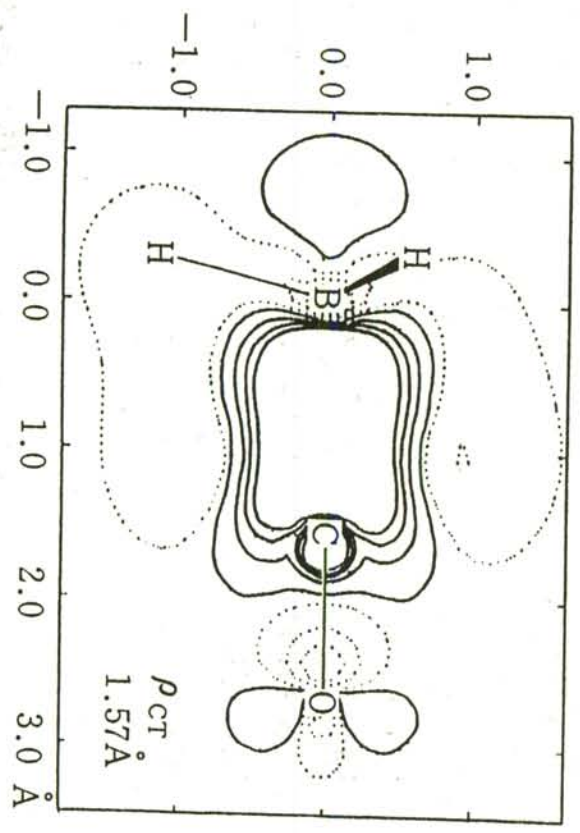
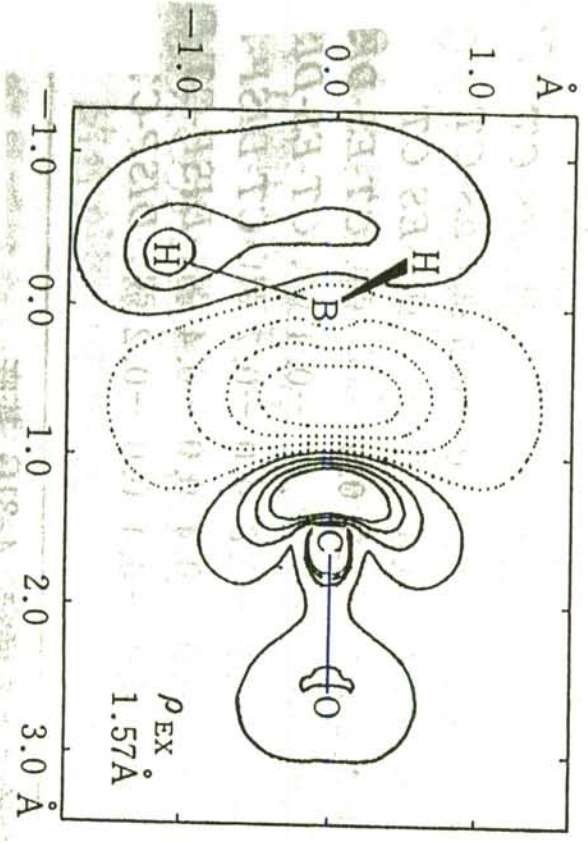
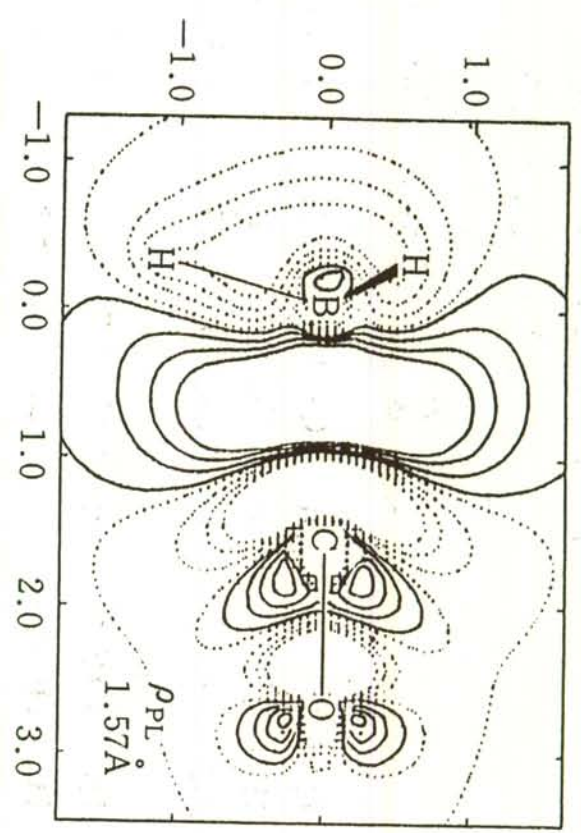
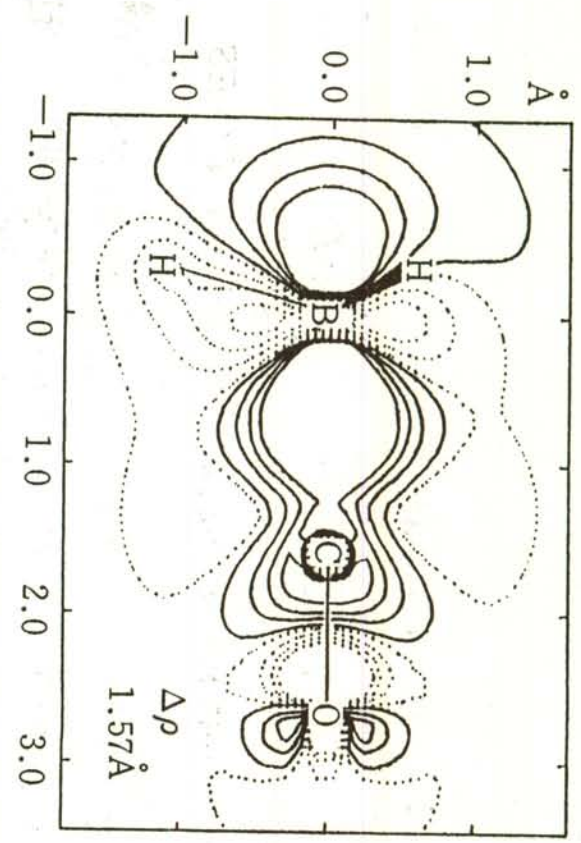


図 10-12 H<sub>3</sub>B...CO の電荷分布変化の成分. 4-31G 基底.

Table 4. Various modes of approach in the OC-BH<sub>3</sub> complex<sup>a</sup>

	A	B	C	D
DEF	17.0	17.0	0	17.0
INT'	-27.9	-17.7	5.3	-7.8
ES	-70.0	-57.2	-88.4	-12.7
EX	118.8	115.3	180.5	12.0
CT	-89.5	-79.9	-146.9	-5.3
PL + MIX	12.8	4.0	60.1	-1.8

<sup>a</sup>Energy in kcal/mol.

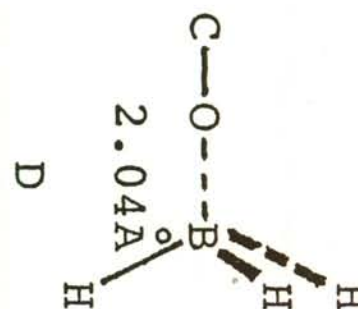
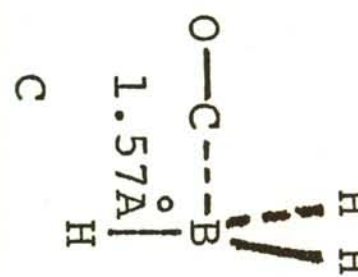
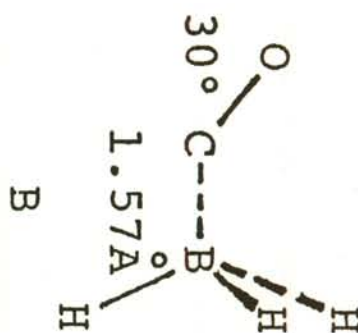
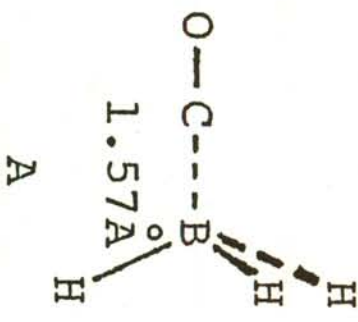


表 10-11 電子供与体-受容体錯体の計算した平衡距離における相互作用エネルギー成分と定性的分類

電子供与体-受容体	タイプ	対称 ( $R_e$ (Å))	$\Delta E_{\text{SCF}}^{\text{a)}$	ES	EX	PL	CT	MIX	DISP	分類
H <sub>3</sub> N-BF <sub>3</sub>	n-σ*	C <sub>3v</sub> 1.60	-71.5	-142.3	136.3	-42.7	-52.7	29.9		強い、ES
H <sub>3</sub> N-BH <sub>3</sub>	n-σ*	C <sub>3v</sub> 1.70	-44.7	-92.9	86.9	-17.2	-27.1	5.6		強い、ES
OC-BH <sub>3</sub>	σ-σ*	C <sub>3v</sub> 1.63	-28.5	-60.9	98.9	-61.8	-68.3	63.6		強い、CT-PL-ES
	π*-π									
H <sub>3</sub> N-CIF	n-σ*	C <sub>3v</sub> 2.72	-8.2	-11.2	7.4	-1.1	-3.6	0.2		中程度のES
H <sub>2</sub> O-OC(CN) <sub>2</sub>	n-π*	C <sub>s</sub> 2.70	-8.0	-9.7	4.4	-1.0	-1.8 <sup>c)</sup>		-1.2	中程度のES
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> -OC(CN) <sub>2</sub>	π-π*	C <sub>s</sub> 3.6 <sup>c)</sup>	-4.2	-2.8	1.8	-1.7	-1.6	0.1	-2.6	中程度のES-DISP-PL-CT
HF-CIF	n-σ*	C <sub>s</sub> 2.74	-3.6	-3.4	1.8	-0.2	-1.4	0.1		弱い、ES
H <sub>3</sub> N-Cl <sub>2</sub>	n-σ*	C <sub>3v</sub> 2.93 <sup>b)</sup>	-2.9	-4.0	3.9	-0.8	-2.3	0.3		弱い、ES-CT
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> -CIF	π-σ*	C <sub>s</sub> 3.6	-1.8	-1.6	0.6	-0.1	-0.8	0.0	-0.5	弱い、ES-CT
H <sub>3</sub> N-F <sub>2</sub>	n-σ*	C <sub>3v</sub> 3.00	-1.1	-0.8	0.6	-0.3	-0.6	0.0		弱い、ES-CT
H <sub>2</sub> CO-F <sub>2</sub>	n-σ*	C <sub>s</sub> 2.91	-0.7	-0.4	0.3	-0.1	-0.5	0.0		弱い、CT-ES-DISP
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -OCH <sub>2</sub>	π-π*	C <sub>s</sub> 3.75	-0.7	-0.5	0.4	-0.1	-0.5 <sup>c)</sup>		-0.4	弱い、CT-ES-DISP
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> -Cl <sub>2</sub>	π-σ*	C <sub>s</sub> 3.6	-0.6	-0.5	0.7	-0.1	-0.8	0.0	-0.7	弱い、CT-DISP-ES
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> -F <sub>2</sub>	π-σ*	C <sub>s</sub> 3.3	-0.3	-0.2	0.3	-0.0	-0.4	0.0	-0.4	弱い、DISP-CT-ES
F <sub>2</sub> -F <sub>2</sub>	n-σ*	C <sub>s</sub> 2.7	-0.2	-0.1	0.3	0.0	-0.4	0.0	-0.2	弱い、DISP-CT
	π-σ*									

- a)  $\Delta E_{\text{SCF}}$  は DISP を含まない。DISP は摂動論による推定。4-31G 基底。  
 b) 最適化していない。 c) CT+MIX

表 1・2 水素結合系および電子供与体-受容体錯体の相互作用エネルギー成分<sup>†1,2</sup>

相互作用系	INT	ES	EX	CT	PL	MIX
水素結合						
H <sub>2</sub> O-HOH	-32.6	-43.9	25.9	-10.0	-2.5	-2.1
H <sub>2</sub> O-HF	-56.0	-79.0	43.9	-13.0	-6.7	-1.7
電子供与体-受容体錯体						
H <sub>3</sub> B-CO	-119.1	-254.6	413.4	-285.5	-258.3	265.8
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> -OC(CN) <sub>2</sub>	-17.6	-11.7	7.5	-6.7	-7.1	0.4

†1 単位は kJ mol<sup>-1</sup>.†2 K. Morokuma, *Acc. Chem. Res.*, **10**, 294(1977)による.

表 10-8 CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, HF 間の水素結合錯体のエネルギー成分(kcal/mol)<sup>a)</sup>

プロトン受容体	プロトン供与体	$R_e, \text{\AA}$	$\theta, \text{度}$	$\Delta E_{\text{SCF}}$	ES	EX	PL	CT	MIX
H <sub>3</sub> N	HF	2.68	0	-16.3	-25.6	16.0	-2.0	-4.1	-0.7
H <sub>2</sub> O	HF	2.62	6	-13.4	-18.9	10.5	-1.6	-3.1	-0.4
HF	HF	2.71	60	-7.6	-8.2	4.5	-0.4	-3.2	-0.3
H <sub>3</sub> N	HOH	2.93	0 <sup>b)</sup>	-9.0	-14.0	9.0	-1.1	-2.4	-0.4
H <sub>2</sub> O	HOH	2.88	60 <sup>b)</sup>	-7.8	-10.5	6.2	-0.6	-2.4	-0.5
H <sub>3</sub> N	HNH <sub>2</sub>	3.30	0 <sup>b)</sup>	-4.1	-5.7	3.6	-0.6	-1.3	-0.2
H <sub>2</sub> O	HNH <sub>2</sub>	3.22	60 <sup>b)</sup>	-4.1	-4.6	2.5	-0.3	-1.5	-0.2
H <sub>3</sub> N	HCH <sub>3</sub>	4.02	0 <sup>b)</sup>	-1.1	-0.6	0.5	-0.3	-0.7	-0.0
H <sub>2</sub> O	HCH <sub>3</sub>	3.80	60 <sup>b)</sup>	-1.1	-0.5	0.5	-0.1	-0.9	-0.0

a) X...H—Y 結合が直線状である錯体を仮定。R<sub>e</sub>はX...Y 距離を最適化したもの。θはX...H—Y とプロトン受容体の分子軸のなす角。4-31G 基底。

b) 仮定した角。

表 10-5 (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> のエネルギー分割<sup>a)</sup>

基底	STO-3G	4-31G	6-31G**	補正後
$\Delta E_{\text{SCF}}$	-5.1	-7.7	-5.6	-4.4
ES	-4.2	-8.9	-7.5	-6.3
EX	4.0	4.2	4.3	4.3
PL	-0.1	-0.5	-0.5	-0.5
CT	-4.8	-2.1	-1.8	-1.8
$CT_{\text{PA} \rightarrow \text{PD}}$	-4.8	-2.0	-1.7	
$CT_{\text{PD} \rightarrow \text{PA}}$	-0.01	-0.15	-0.15	
$CT_{\sigma}$		-2.1	-1.8	
$CT_{\pi}$		-0.03	-0.04	
MIX	0.1	-0.3	-0.1	-0.1

a) kcal/mol 単位. 図 10-5 で  $R=2.98\text{\AA}$ ,  $\theta=60^\circ$ .

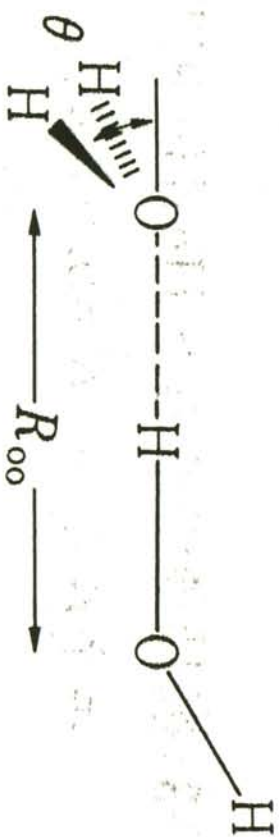


図 10-5

表 10-6  $(\text{H}_2\text{O})_2$  の 3 種の構造に対する相互作用  
エネルギー成分(kcal/mol) <sup>a)</sup>

	linear	bifurcated	cyclic
$R(\text{O}\cdots\text{O}), \text{\AA}$	2.88	2.90	2.85
$\Delta E_{\text{SCF}}$	-7.8	-6.4	-6.1
$ES$	-10.5	-7.4	-7.4
$EX$	6.2	2.3	4.7
$PL$	-0.6	-0.3	-0.3
$CT$	-2.4	-1.0	-2.3
$MIX$	-0.5	-0.1	-0.3

a) 4-31G 基底. 諸熊, *Acc. Chem. Res.*, 10, 294 (1977)による.

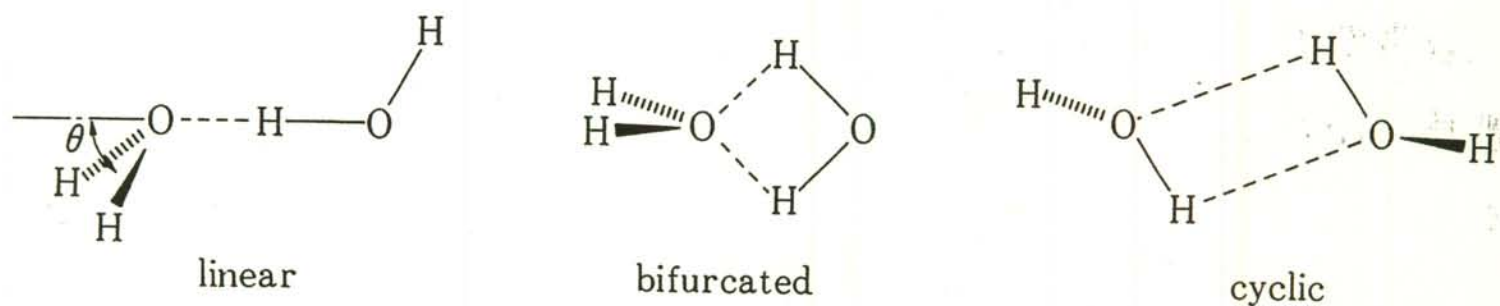


図 10-8  $(\text{H}_2\text{O})_2$  の 3 種の可能な構造



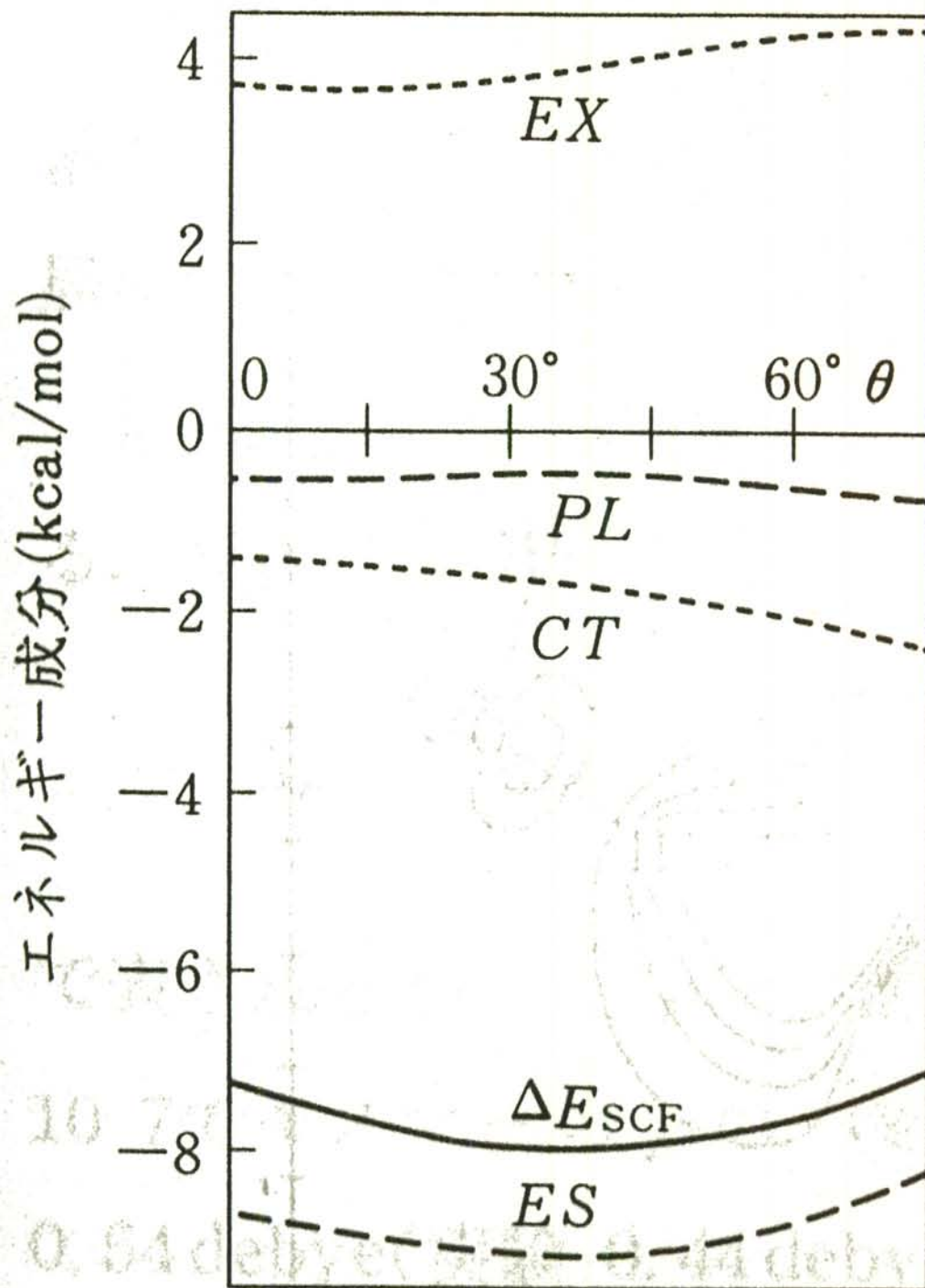


図 10-9  $(\text{H}_2\text{O})_2$  linear 模型における  $\Delta E_{SCF}$  とその成分の角度  $\theta$  依存型, 4-31 G 基底

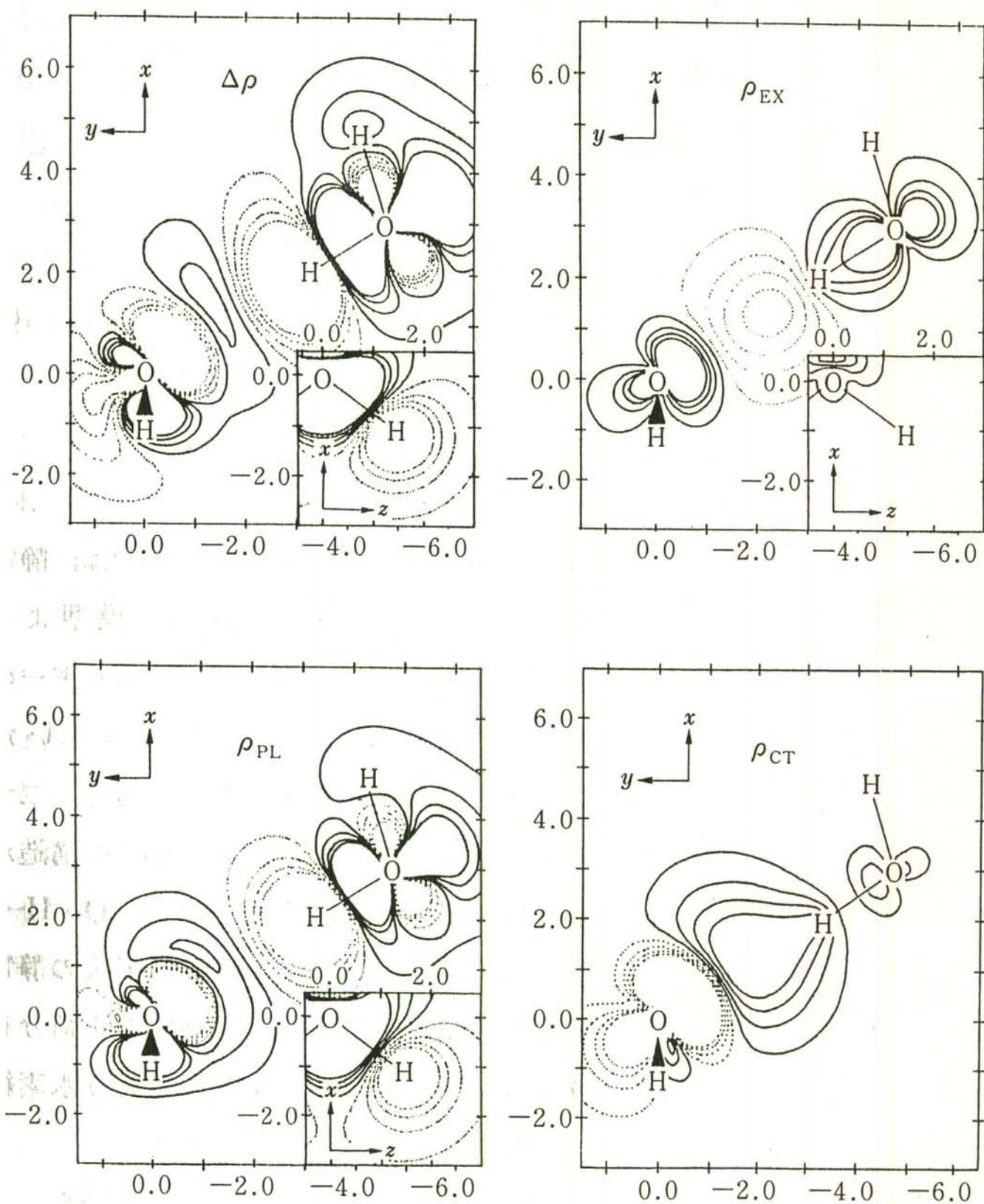
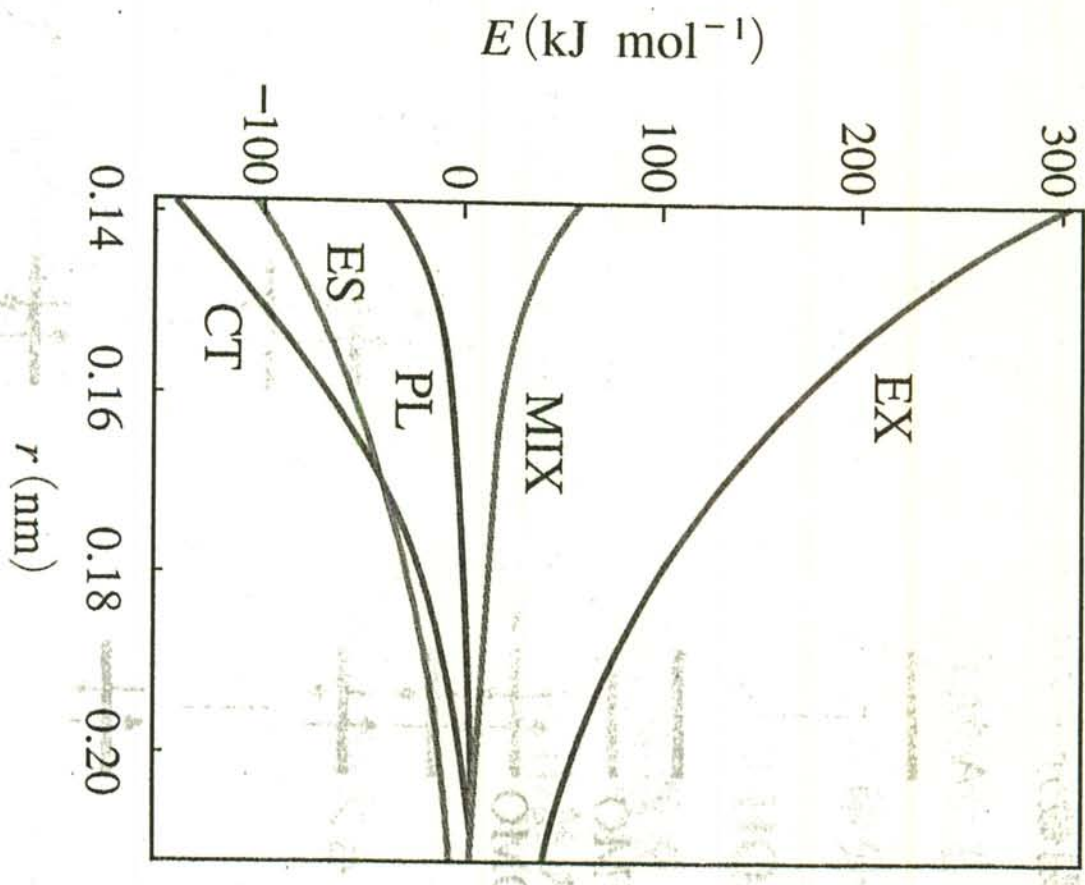
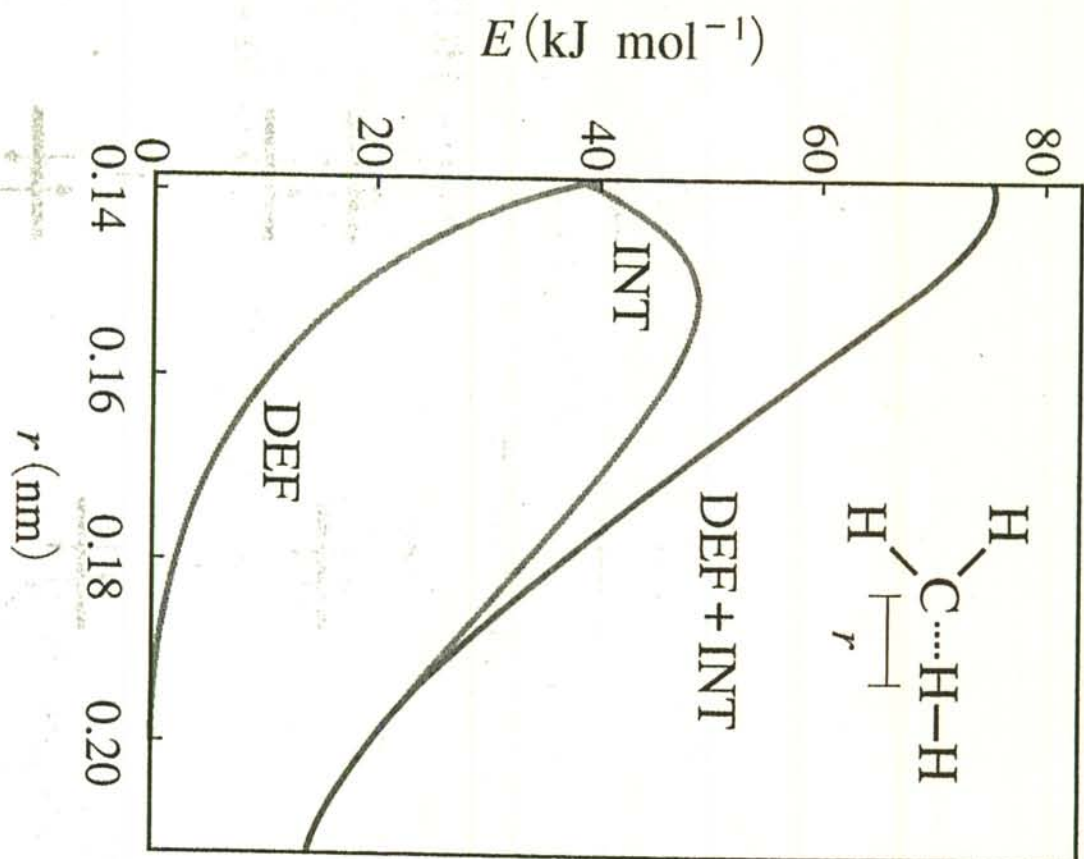


図 10-10 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) の電荷分布の変化とその成分. 4-31G 基底.

表 10-7 (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> の双極子能率<sup>a)</sup>

	$x$ 成分	$y$ 成分	絶対値	実験	
モノマーの和	1.69	-2.44	2.96	2.11	
$\Delta\mu$	$\mu_{EX}$	0.36	-0.40	0.54	(0.44)
	$\mu_{PL}$	0.02	-0.02	0.03	
	$\mu_{CT}$	0.20	-0.17	0.26	
	$\mu_{CT}$	0.15	-0.21	0.26	
(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	2.05	-2.84	3.50	2.60	

a) 線型模型.  $x$ 方向はプロトン受容体の HOH 角の二等分線方向,  $y$ は(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>分子面内で $x$ に直交. 単位 debye. 4-31G 基底.



5・9 反応  $\text{CH}_2$  (三重項) +  $\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$  の反応の原系から遷移状態に至るまでの成分エネルギーの変化<sup>2)</sup>

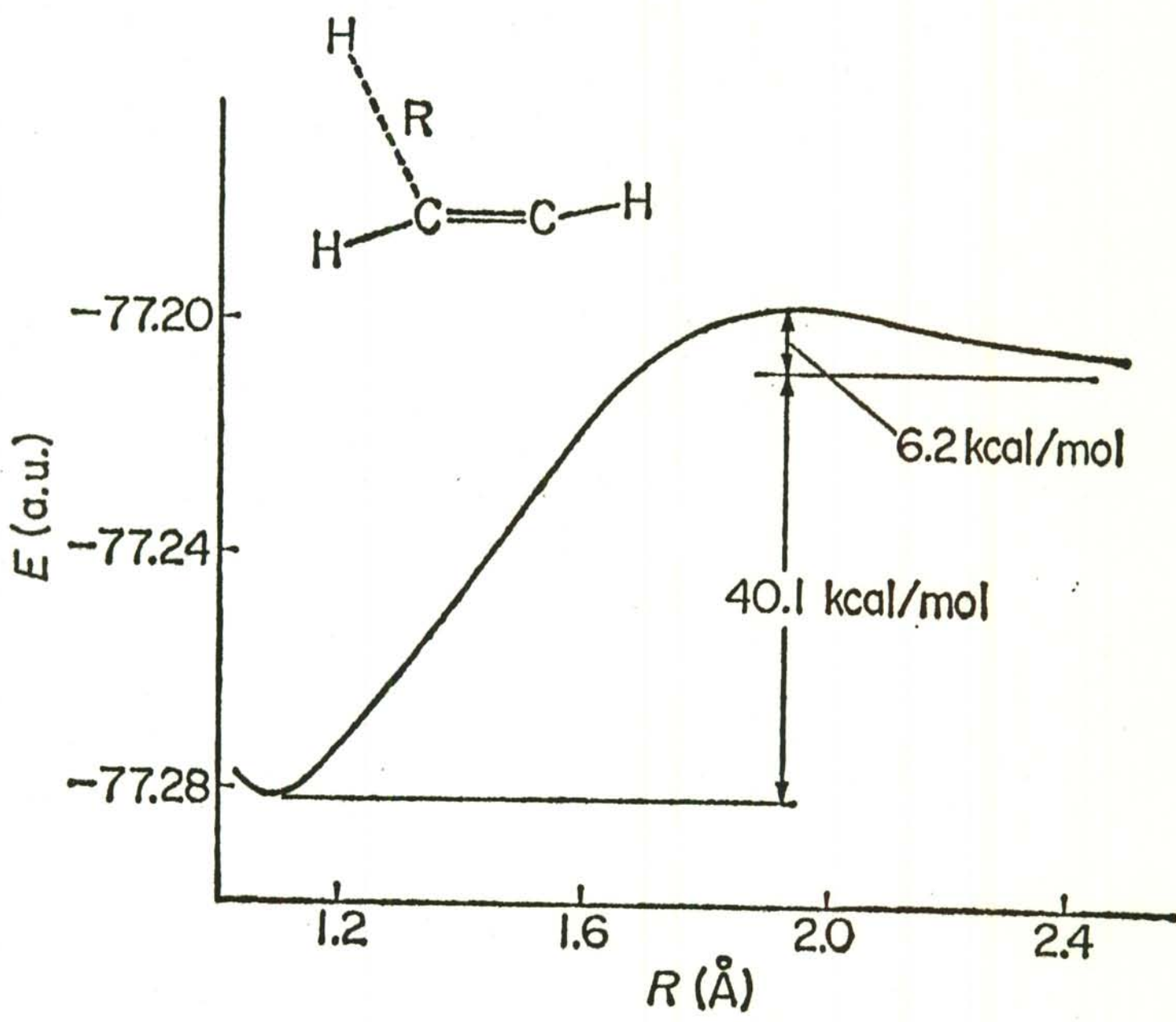


図 13 付加反応  $\text{CH}\equiv\text{CH} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}$  のポテンシャルエネルギー側面図<sup>14)</sup>

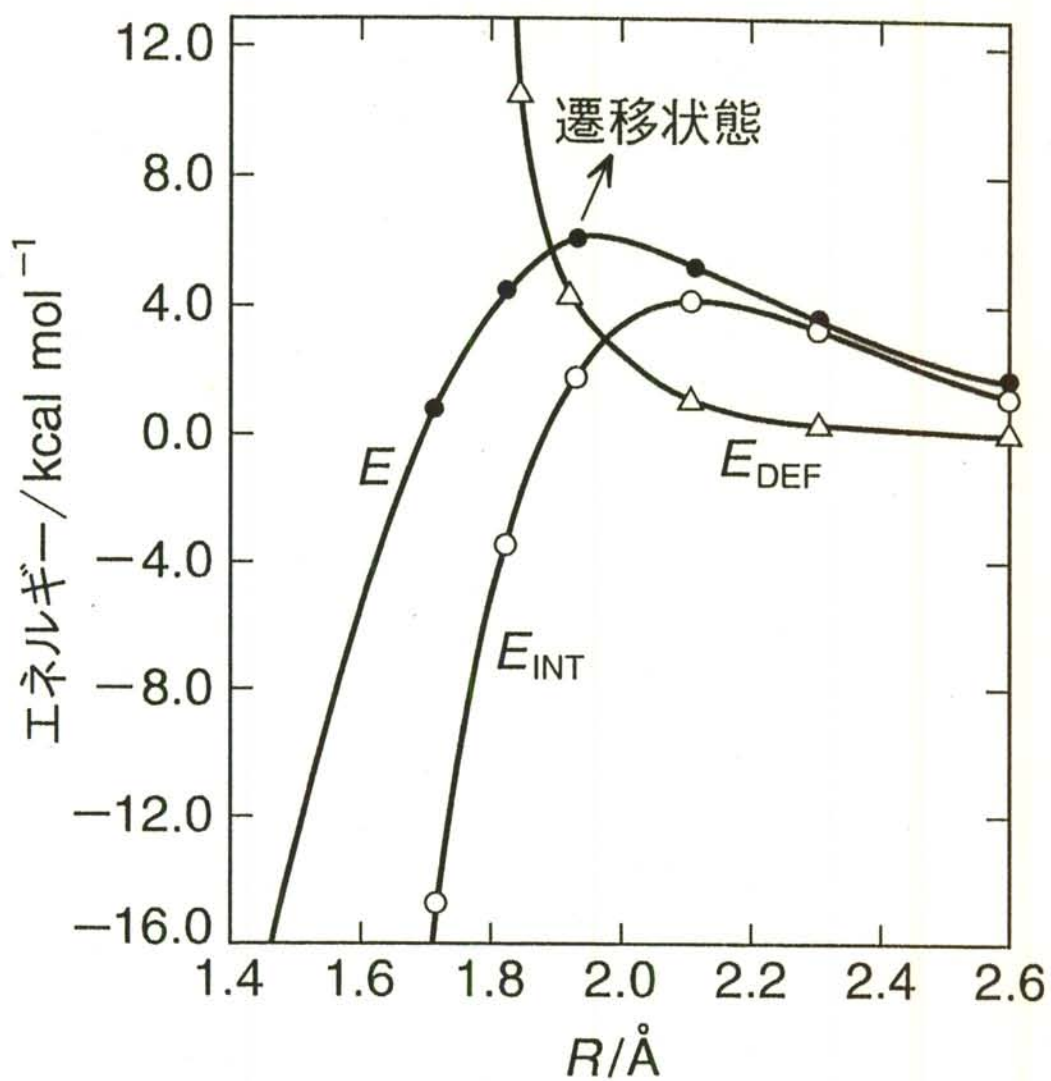


図 3.26  $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_2$  反応の経路沿いのエネルギー成分の変化

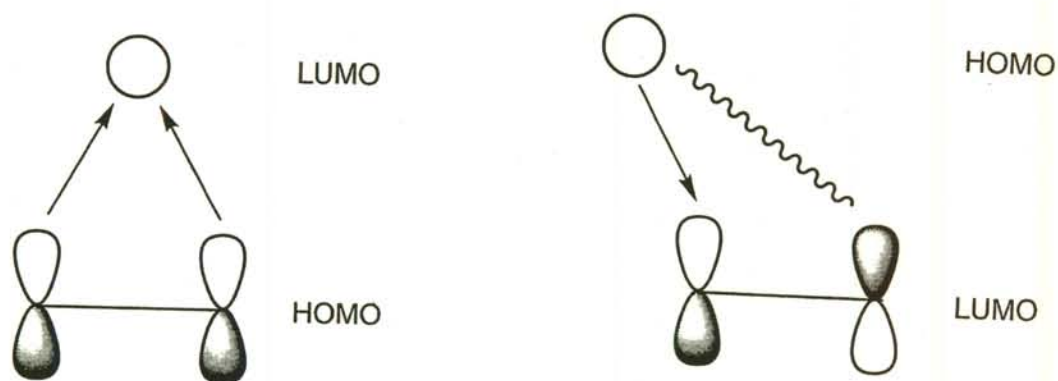


表 3.1 H+C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 反応の遷移状態でのエネルギー分割

エネルギー kcal mol <sup>-1</sup>	分子変形	
	あり	なし
$E_Q$	-9.0	-9.2
$E_X$	18.9	25.9
$E_P$	-0.6	-0.6
$E_D$	-7.5	-6.9
$E_{MIX}$	0.1	0.4
$E_{INT}$	1.9	9.6
$E_{DEF}$	4.3	0.0
$E$	6.2	9.6

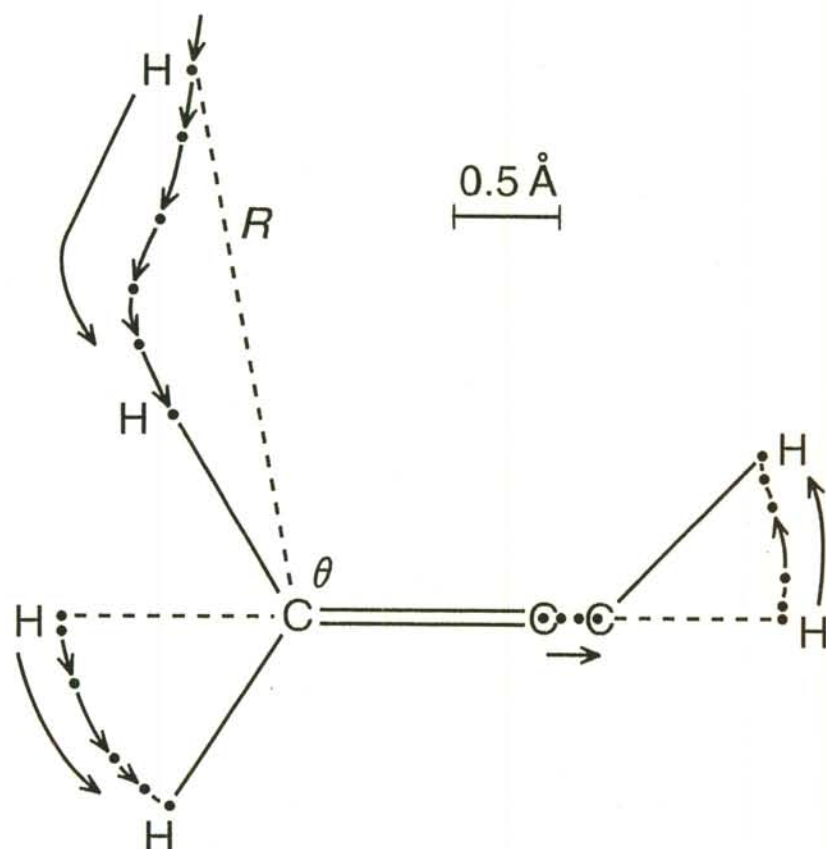


図 3.25 水素原子のアセチレンへの付加反応の経路。点線は反応初期の構造を，矢印は核の動きを示す。

表 4.3  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  への  $\text{HCl}$  付加反応の遷移状態における  
エネルギー成分 ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )

	変形	無変形*
ES	-364	-251
EX	761	799
PL	-109	-88
CT	-318	-268
MIX	109	96
INT	84	289
DEF	121	0
BE	201	289

\*  $\text{HCl}$  の中点と  $\text{CC}$  の中点間の距離と  $\text{HCl}$  の傾角を遷移状態と同じにしたがら、孤立分子の構造を使ったもの。

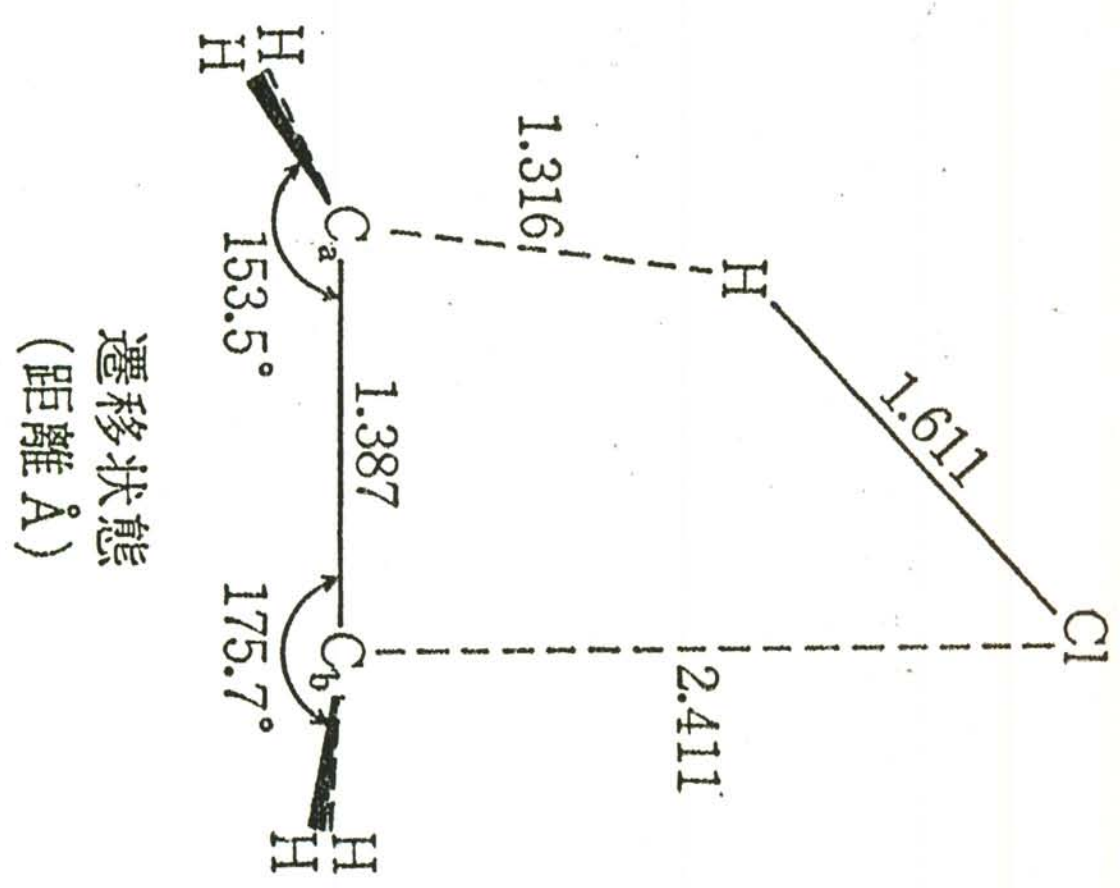




表 4.4  $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{HCl}$  遷移状態における bond population の  
孤立分子からの変化とその成分

	切断する結合		新しい結合	
	$\text{C}_a-\text{C}_b$	$\text{H}-\text{Cl}$	$\text{C}_a-\text{H}$	$\text{C}_b-\text{Cl}$
孤立分子	0.60	0.26	0	0
全変化	-0.12	-0.18	0.20	0.01
DEF	-0.03	-0.04	0	0
EX	0.04	0.04	-0.15	-0.07
PL	-0.01	0.00	0	0
CT+MIX	-0.12	-0.18	0.35	0.09

表 4.7  $\text{CH}_4 + \text{H}^-$  および  $\text{CH}_3\text{F} + \text{F}^-$  の  $\text{S}_{\text{N}}2$  反応遷移状態におけるエネルギー成分 ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) の比較

	$\text{H}-\text{CH}_3 + \text{H}^-$	$\text{F}-\text{CH}_3 + \text{F}^-$
ES	-188	-276
EX	331	268
PL	-67	-42
CT	-134	-130
MIX	-38	54
INT	-100	-234
DEF	301	172
BE	205	-63

表 4.9 反応中間体, 遷移状態と水素結合錯体, 電荷移動錯体との各エネルギー成分の安定化への相対寄与

相互作用系	中間体(I)または 遷移状態(T)	相対寄与* (%)		
		ES	PL	CT
付加反応				
CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> +CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	I	37	23	40
CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> +Cl <sup>+</sup>	I	31	40	29
CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> +HCl	T	46	13	41
CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> +H	I	27	9	64
CH <sub>2</sub> =CHF+H	I	27	9	64
引抜き反応				
CH <sub>4</sub> +H	T	13	6	81
CH <sub>4</sub> +Cl	T	29	39	32
H <sub>2</sub> + <sup>3</sup> CH <sub>2</sub>	T	33	13	54
置換反応				
CH <sub>4</sub> +H <sup>-</sup>	T	48	17	35
CH <sub>3</sub> F+F <sup>-</sup>	T	62	9	29
水素結合				
H <sub>2</sub> O-H <sub>2</sub> O		78	4	18
H <sub>2</sub> O-HF		80	7	13
HF-HF		70	3	27
電荷移動錯体				
H <sub>3</sub> N-BH <sub>3</sub>		68	12	20
H <sub>3</sub> N-ClF		71	7	22
OC-BH <sub>3</sub>		32	32	36

\* X成分の安定化への相対寄与 = X/(ES+PL+CT).

表 5・1 遷移状態および分子錯体における各エネルギー成分の安定化への相対的寄与<sup>†</sup>

反応または錯体	% 寄与		
	ES	CT	PL
$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{HCl} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	46	41	13
$\text{CH}_4 + \text{H}\cdot \longrightarrow \cdot\text{CH}_3 + \text{H}_2$	13	81	6
$\text{CH}_4 + \text{Cl}\cdot \longrightarrow \cdot\text{CH}_3 + \text{HCl}$	29	32	39
$:\text{CH}_2 + \text{H}_2 \longrightarrow \cdot\text{CH}_3 + \text{H}\cdot$	33	54	13
$\text{CH}_4 + \text{H}^- \longrightarrow \text{H}^- + \text{CH}_4$	48	35	17
$\text{CH}_3\text{F} + \text{F}^- \longrightarrow \text{F}^- + \text{CH}_3\text{F}$	62	29	9
水素結合錯体 $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HF}$	80	13	7
配位化合物 $\text{H}_3\text{N} \cdots \text{BH}_3$	68	20	12

<sup>†</sup> S. Nagase, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 1666 (1978) による.

Table 7. Energy decomposition for the interaction  
 $\text{Co}(\text{NH}_3)_5^{3+} + \text{NO}^- \rightarrow \text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}^{2+}$ 

Geometry		Interaction energy, kcal/mol					
$\psi$ , deg	E/ S <sup>a</sup>	INT	ES	EX	PL	CT	MIX
<u>Full Calculation</u>							
180		-366.5	-367.9	+80.9	-126.9	-26.9	+74.1
119	E	-408.9	-435.6	+130.9	-67.6	-42.1	+5.5
119	S	-402.9	-416.7	+118.2	-75.8	-36.9	+8.3
			↑			↑	
<u>Fractional Charge Calculation</u>							
180		-463.6	-421.3	+58.1	-166.6	-57.1	+123.3
150	E	-533.1	-447.5	+67.5	-129.1	-71.0	+47.1
150	S	-530.8	-447.5	+68.0	-144.4	-70.0	+47.6
119	E	-547.7	-493.5	+109.3	-81.7	-106.2	+24.4
119	S	-546.4	-472.1	+98.4	-101.2	-72.3	+0.8

<sup>a</sup>E and S denote eclipsed ( $\alpha = 0^\circ$ ) and staggered ( $\alpha = 45^\circ$ ) conformers, respectively.

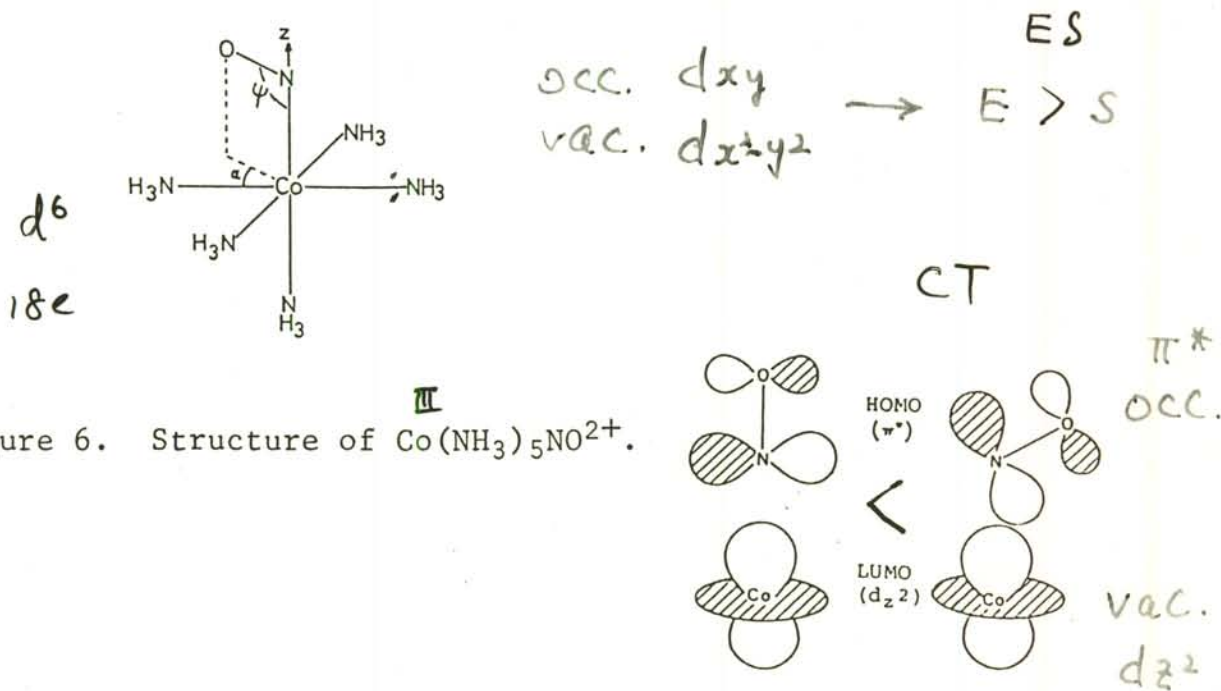
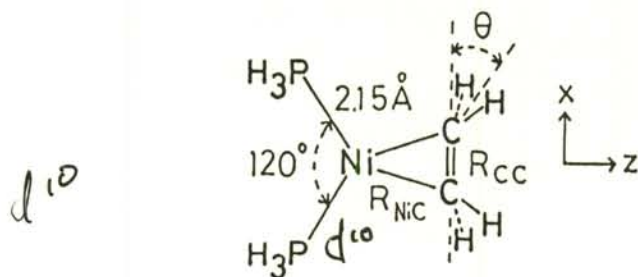
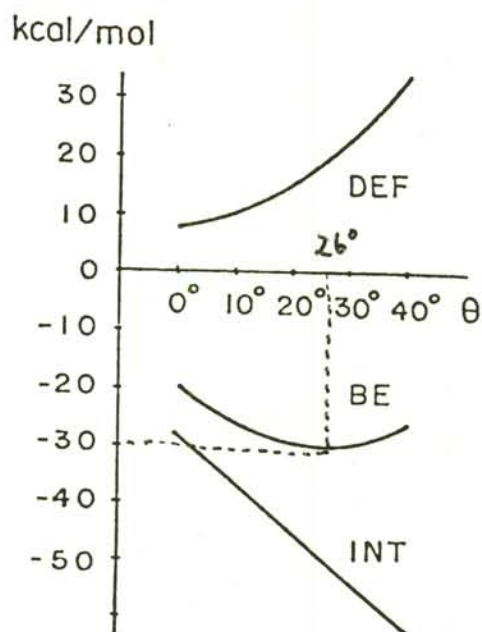


Figure 7. Highest occupied MO and lowest unoccupied MO in  $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}^{2+}$ .

Figure 9. Structure of  $\text{Ni}(\text{PH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4$ .Figure 10. The angular dependency of BE, INT, and DEF in  $\text{Ni}(\text{PH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)$ .Table 8. Calculated binding energies and components<sup>a</sup>

	$\text{Ni}(\text{PH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)$	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)$	$\text{Ni}(\text{PH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_2)$
BE	-30 > (-19)	< -64	-37
DEF	15 > ( 9)	29	40
INT	-45 (-28)	93	-77
ES	-132 > (-120)	-141	-148
EX	168 <sup>Pr, S</sup> (157)	179	189
FCTPLX	-16 <sup>^</sup> (-13)	-21	-24
BCTPLX	-54 <sup>^</sup> > (-44)	< -84	-75
R	-11 <sup>π*</sup> (-20)	<sup>dxz</sup> -26	-19

<sup>a</sup>Energy in kcal/mol. In the parentheses are given the energies at  $\theta = 0^\circ$ .

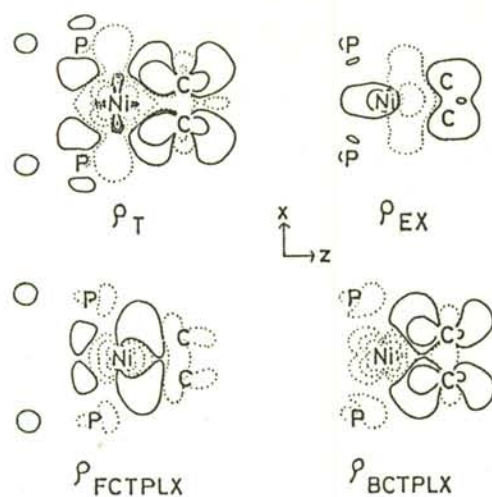


Figure 11. Electron density map for  $\text{Ni}(\text{PH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)$ .

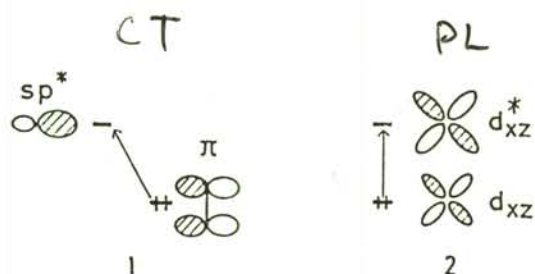


Figure 12. Orbital interactions  $\tilde{1}$  and  $\tilde{2}$  in  $\text{Ni}(\text{PH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4$ .

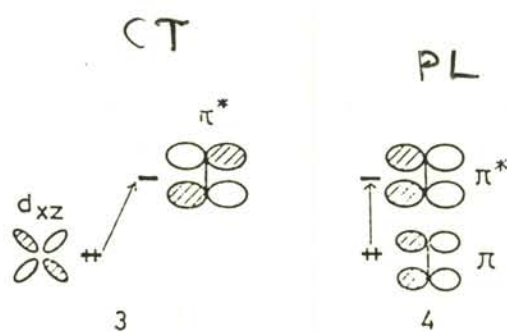


Figure 13. Orbital interactions  $\tilde{3}$  and  $\tilde{4}$  in  $\text{Ni}(\text{PH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4$ .

$$\rho_T = \rho_{EX} + \rho_{FCTPLX} + \rho_{BCTPLX} + \rho_R$$

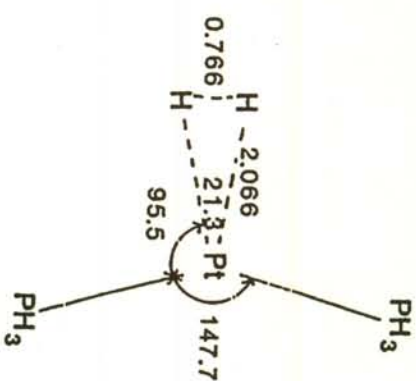


Figure 15. The fully optimized geometry (Å and deg) of the transition state for  $H_2$  oxidative addition to  $Pt(PH_3)_2$ .<sup>12a,b</sup>

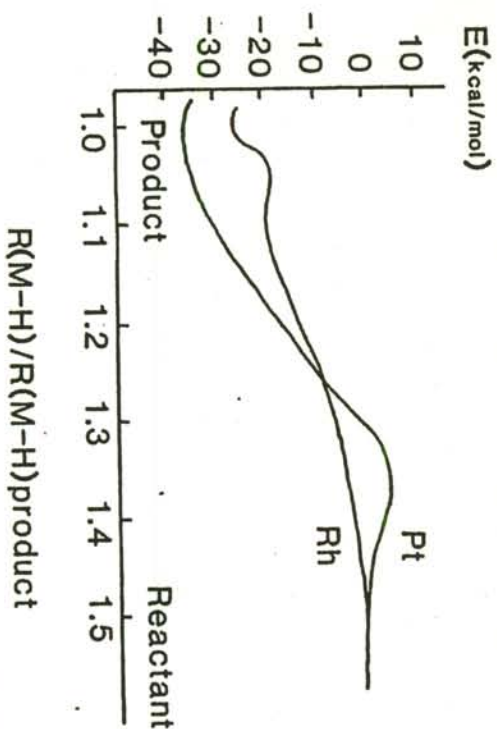


Figure 16. Schematic potential energy curves for  $H_2$  oxidative addition to  $RhCl(PH_3)_2$  and  $Pt(PH_3)_2$ .

Table V. Energy Decomposition Analysis of the Energy Difference between the Transition State and the Reactants for Oxidative Addition of  $H_2$  to  $RhCl(PH_3)_2$  and  $Pt(PH_3)_2$  (kcal/mol)

	Rh			
	$H_2$ complex	TS	assumed TS <sup>a</sup>	Pt <sup>c</sup>
deformation				
metal fragment <sup>b</sup>	-0.7 (0.1)	-0.5 (0.2)	0.0 (0.8)	3.1
$H_2$	5.9	23.6	0.3	0.3
sum	5.2	23.1	0.3	3.4
interaction				
ES + EX	43.0	69.7	1.6	16.9
BCTPLX	-24.3	-42.6	-4.8	-7.2
FCTPLX	-44.0	-68.8	-7.5	-10.7
residue	0.0	-0.9	-0.9	2.8
sum	-25.3	-42.6	-11.6	1.8
total	-20.1	-19.5	-11.2	5.2

<sup>a</sup>The Rh-H distance of 2.07 Å and the H-H bond length of 0.77 Å are taken from the transition state for the Pt system, but all the other geometrical parameters are those of the true TS. <sup>b</sup>Relative to the  $C_s$  structure of  $RhCl(PH_3)_2$  (1). Numbers in parentheses are relative to the true  $C_{2v}$  minimum energy structure. <sup>c</sup>Reference 12b.