

## 7. 化学結合

この章では簡単なモデルを用いて化学結合について理解を深める。はじめに原子がほぼ一定の大きさをもつという事実から出発し、原子のモデルとして箱に閉じこめられた電子を考える。箱の大きさが変化することでエネルギーがどう変化するかを計算し、化学結合が電子の波としての性質とかがかかっていることを見る。一方、このような考え方だけをすると、3原子以上からなる分子における結合は常に分子全体に広がっていることになる。「原子と原子の結合」という見方の妥当性についても検討する。

### 7. 1 箱の中の粒子：原子のモデル

■水素分子の波動方程式 複数の原子核と複数の電子からなる最も簡単な分子は水素分子 ( $\text{H}_2$ ) である。この水素分子に対してすら、波動関数を解析的に求めることはできないが、波動方程式を書くことは難しくない。形式的には

$$\mathcal{H}\Psi = E\Psi \quad (7.1.1)$$

である。ここで  $\mathcal{H}$  はハミルトニアン演算子、 $\Psi$  は波動関数、 $E$  はエネルギーである。 $\mathcal{H}$  は運動エネルギー  $\mathcal{K}$  とポテンシャルエネルギー  $\mathcal{V}$  の和である。

$$\mathcal{H} = \mathcal{K} + \mathcal{V} \quad (7.1.2)$$

$$\mathcal{K} = -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_a^2 + \nabla_b^2) - \frac{\hbar^2}{2M}(\nabla_A^2 + \nabla_B^2)$$

$$\mathcal{V} = -ke^2 \left( \frac{1}{r_{Aa}} + \frac{1}{r_{Ab}} + \frac{1}{r_{Ba}} + \frac{1}{r_{Bb}} - \frac{1}{r_{ab}} - \frac{1}{r_{AB}} \right)$$

ここで大文字の添え字 A と B で陽子（水素原子核）を、小文字の添え字 a と b で電子を区別した。また、 $m$  と  $M$  はそれぞれ電子と陽子の質量である。 $r_{XY}$  は X と Y の距離を表している。

■箱の中の粒子 残念ながら式(7.1.1)は解析的には解くことができない。そこで原子をもっと簡単なモデルにしてみる。5章で学んだ通りそれぞれの元素の原子には（ほぼ）決まった大きさがある。したがって、ある大きさの領域に電子

が閉じこめられている状態を、非常に粗い「原子のモデル」と考えることができるだろう<sup>1</sup>。原子は球対称と考えられるが、計算が簡単になるので、ここでは「閉じこめられる領域」として立方体を考える。立方体の一辺を  $L$  とすると波動方程式は

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(x,y,z) \right] \Psi = E\Psi \quad (7.1.3)$$

$$V(x,y,z) = 0 \quad (0 \leq x,y,z \leq L)$$

$$V(x,y,z) = \infty \quad (\text{上記以外})$$

と書ける。

$\Psi$ として次の形を考え

$$\Psi = \varphi_x(x)\varphi_y(y)\varphi_z(z) \quad (7.1.4)$$

式(7.1.3)に代入すると、

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \varphi_y(y)\varphi_z(z) \frac{\partial^2}{\partial x^2} \varphi_x(x) + \varphi_x(x)\varphi_z(z) \frac{\partial^2}{\partial y^2} \varphi_y(y) + \varphi_x(x)\varphi_y(y) \frac{\partial^2}{\partial z^2} \varphi_z(z) \right) \\ + V(x,y,z)\varphi_x(x)\varphi_y(y)\varphi_z(z) = E\varphi_x(x)\varphi_y(y)\varphi_z(z) \end{aligned} \quad (7.1.5)$$

である。波動関数(7.1.4)は恒等的に(引数によらず)0ではない連続関数なので、両辺を式(7.1.4)で割ると

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{1}{\varphi_x(x)} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \varphi_x(x) + \frac{1}{\varphi_y(y)} \frac{\partial^2}{\partial y^2} \varphi_y(y) + \frac{1}{\varphi_z(z)} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \varphi_z(z) \right) \\ + V(x,y,z) = E \end{aligned} \quad (7.1.6)$$

となる。 $V(x,y,z)$ の性質 [式(7.1.3)] を思い出すと  $\alpha = x, y, z$  として

$$v_\alpha(\alpha) = 0 \quad (0 \leq \alpha \leq L) \quad (7.1.7)$$

$$v_\alpha(\alpha) = \infty \quad (\alpha < 0 \text{ および } L < \alpha)$$

を使って、式(7.1.6)は

$$\sum_\alpha \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{d\alpha^2} + v_\alpha(\alpha) \right) \varphi_\alpha(\alpha) = \sum_\alpha \varepsilon_\alpha \varphi_\alpha(\alpha) \quad (7.1.8)$$

と書き直すことができる。結局、これを解くということは

---

<sup>1</sup> このモデルは5章の式(5.1.3)に相当する相対運動についてのモデルである。

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{d\alpha^2} + v_\alpha(\alpha)\right) \varphi_\alpha(\alpha) = \varepsilon_\alpha \varphi_\alpha(\alpha) \quad (7.1.9)$$

を解くことに帰着する．この問題を**一次元の箱**の問題という．このとき，全エネルギー $E$ は

$$E = \varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z \quad (7.1.10)$$

で与えられる．

■**一次元の箱** 微分方程式(7.1.9)あるいは元の式(7.1.3)を書き下す際に，箱の中に粒子が閉じこめられていることを，箱の外ではポテンシャルエネルギーが無限に大きいと表現した．波動関数の大きさの二乗が粒子の存在確率であったから，箱の外では波動関数は0になるべきであることがわかる．さらに波動関数は連続であるべきだから，結局

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{d\alpha^2} \varphi(\alpha) = \varepsilon \varphi(\alpha) \quad (7.1.11)$$

という微分方程式を  $0 \leq \alpha \leq L$  において，領域（箱）の両端で0となる**境界条件**の下で解けば良いことがわかる．すなわち，境界条件は

$$\varphi(0) = \varphi(L) = 0 \quad (7.1.12)$$

である．

式(7.1.11)は，求める解が2回微分すると符号が反転する関数であることを示している．このような関数として

$$\sin(k\alpha) \quad \text{および} \quad \cos(k\alpha)$$

がある．ところが，式(7.1.12)によって  $\varphi(0) = 0$  である．したがって， $\cos(k\alpha)$  は適当でない．そこで

$$\varphi(\alpha) = A \sin(k\alpha) \quad (7.1.13)$$

とする．再び式(7.1.12)によって  $\varphi(L) = 0$  であるから， $n$  を整数として

$$kL = n\pi$$

であることがわかる．こうして

$$\varphi(\alpha) = A \sin\left(\frac{n\pi}{L} \alpha\right) \quad (7.1.14)$$

であることがわかった．式(7.1.14)を式(7.1.11)に代入し，係数比較を行うと

$$\varepsilon = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} n^2 = \frac{h^2}{8mL^2} n^2 \quad (7.1.15)$$

であることがわかる。

ここで  $n$  について考える。  $n$  がどんな整数でも式(7.1.14)は境界条件(7.1.12)を満たしているが、  $n=0$  は特別である。このとき、式(7.1.14)は恒等的に 0 になる。

$$\varphi(\alpha) = A \sin\left(\frac{0 \cdot \pi}{L} \alpha\right) = 0 \quad (7.1.16)$$

波動関数の二乗が粒子の存在確率であったことを思い出すと、この解は粒子が存在することを表現していないことがわかる。したがって  $n=0$  は意味のある解ではない。

次に  $n$  の正負について考える。解(7.1.14)は奇関数であるから、  $n$  の正負は  $A$  の正負の反転と等価である。規格化できる  $A$  の符号にはもともと物理的な意味が無かったので、絶対値の等しい正負の整数で指定される解は同じものである。したがって、  $n$  としては正の整数（自然数）に限って良いことがわかる。結局、波動方程式(7.1.1)の解である式(7.1.14)で  $n$  は自然数に限られることがわかった。

ここでは一次元の箱を、原子の粗いモデルとして取り扱っているが、直鎖ポリエンの  $\pi$  電子の簡単なモデルと見なすこともできる。このため、「一次元の箱」には光化学や有機化学で再会することになる。

■ **零点エネルギー** エネルギーを表す式(7.1.15)を見ると、エネルギーは自然数  $n$  ごとに決まった大きさをもつことがわかる。  $n$  が大きくなると大きくなるから、最低のエネルギーの状態は  $n=1$  である。つまり、一次元の箱ではエネルギーに最低値があり

$$\varepsilon = \frac{h^2}{8mL^2} \quad (7.1.17)$$

である。許されるエネルギーは常にこれの整数倍であるから、この大きさは（一次元の箱における）エネルギーの「単位」のようなものである。原子のおおよその大きさであった 0.1 nm を箱の大きさ ( $L$ ) と考えると、式(7.1.17)のエネルギーは  $3.6 \cdot 10^{-20} \text{ kJ} \approx 38 \text{ eV}$  となる。水素原子のイオン化エネルギーと同程度の非

常に大きなエネルギーである。

最低のエネルギーである式(7.1.17)は、ポテンシャルエネルギーの最小値である 0 とは異なる。箱に閉じこめただけで、最低のポテンシャルエネルギーとは異なるエネルギーをもつのである。これは古典力学とは著しく異なった結果である。このような、最低準位でもつエネルギーを、**零点エネルギー**という。古典力学が問題にするような、「レールの上を電車が走る」ような状況では、 $m$  も  $L$  も非常に大きいから、実際上、エネルギーの離散性が検知されないことになる。

■**箱の中の粒子の波動関数とエネルギー** 一次元の箱の問題が解けたので、その結果を使うと、結局、三次元の立方体では波動方程式は

$$\Psi(x,y,z) = C \sin\left(\frac{n_x\pi}{L}x\right) \sin\left(\frac{n_y\pi}{L}y\right) \sin\left(\frac{n_z\pi}{L}z\right) \quad (7.1.18)$$

エネルギーは

$$E = \frac{h^2}{8mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (7.1.19)$$

である。ただし、 $C$  は規格化で決まる定数、 $n_x$ ,  $n_y$ ,  $n_z$  はいずれも自然数である。

## 7. 2 化学結合

■**「原子=箱」モデルにおける化学結合** 前節の「原子=箱」モデルで 2 原子分子（水素分子）の化学結合を考える。以下ではエネルギーが最低の状態だけを問題にする。

原子核（ここでは陽子）と電子の質量には大きな差（約 1800 倍）があるので、原子核の運動についての量子力学的効果は電子に比べてずっと小さい。さらに、電子の運動は十分速く、電子の状態は原子核の変位に追随していると考えられる。このため、原子核を固定して電子のエネルギーを計算し、原子核間の相互作用としては静電的相互作用のみを考慮することが許されると考えられる。このような近似を**ボルン-オッペンハイマー近似**という。ボルン-オッペンハイマー近似は多くの化学的問題では有効で、ほとんどの量子化学計算はこの近似を用いている。（ただし、最近ではこの近似の不十分さに関心が高まっている。）

さて、「原子＝箱」モデルを使って化学結合について簡単な計算を試みる。前節に倣い水素原子を立方体で置き換える。立方体の一辺の長さを  $r$  とする。2個の原子が独立に存在するときのエネルギーは

$$E_{\text{kb}} = E_{\text{ka}} + E_{\text{kb}} = \frac{3h^2}{8mr^2} + \frac{3h^2}{8mr^2} = \frac{3h^2}{4mr^2} \quad (7.2.1)$$

である。こうして計算したエネルギーは電子の運動エネルギーだけである。

化学結合を作った状態では箱が  $r \times r \times 2r$  になったと考える。このとき電子の運動エネルギーは最低エネルギー状態に2個の電子が存在するから、

$$E_{\text{ka}} = 2 \left[ \frac{h^2}{8mr^2} (1^2 + 1^2) + \frac{h^2}{8m(2r)^2} (1^2) \right] = \frac{9h^2}{16mr^2} \quad (7.2.2)$$

となり、結合形成前後のエネルギー変化は

$$\Delta E_{\text{k}} = E_{\text{ka}} - E_{\text{kb}} = \left( \frac{9}{16} - \frac{3}{4} \right) \frac{h^2}{mr^2} = -\frac{3h^2}{16mr^2} \quad (7.2.3)$$

である。これは常に負である。つまり、(電子の) 運動エネルギーは運動できる領域の拡大により必ず低下するのである。

これに対し、粒子(原子核と電子)間には静電的な相互作用がある。箱に閉じこめた段階で、原子核と電子の相互作用を考慮しているので、ここでは原子核間および電子間に働く反発を考慮しなければならない。原子核は箱の中心にあると考えられるので、原子核間の相互作用によるエネルギーの増分は

$$k \frac{e^2}{r} \quad (7.2.4)$$

である。電子は非局在化しているが、平均的には箱の中心にあると考えることにすると、電子間の相互作用によるエネルギーの増加も式(7.2.4)と同じになる。結局、結合形成によるポテンシャルエネルギーの増分は、大雑把には

$$\Delta E_{\text{p}} = 2k \frac{e^2}{r} \quad (7.2.5)$$

と見積もられる。これは常に正である。

原子の大きさ ( $r$ ) の関数として式(7.2.3)および式(7.2.5)をグラフにすると図7.1が得られる。グラフには、結合形成前後の全エネルギーの変化

$$\Delta E = \Delta E_{\text{k}} + \Delta E_{\text{p}} \quad (7.2.6)$$

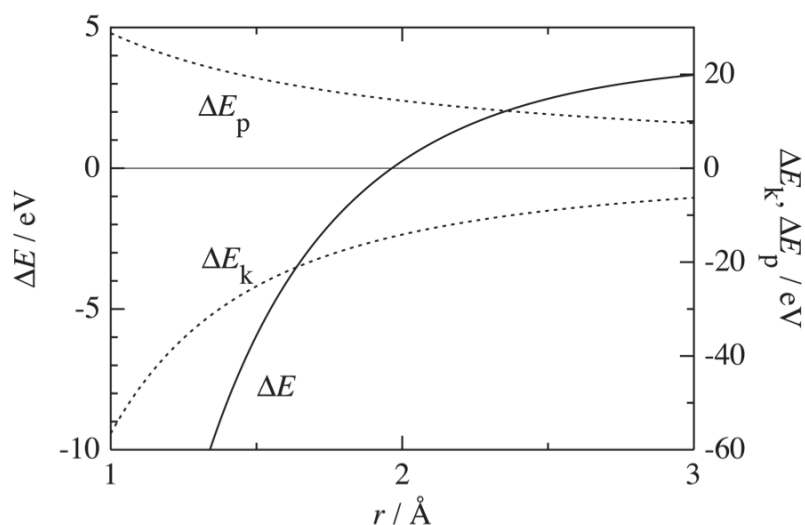


図 7.1 「原子=箱」モデルにおける化学結合形成による全エネルギー ( $\Delta E$ )、運動エネルギー ( $\Delta E_k$ )、ポテンシャルエネルギー ( $\Delta E_p$ ) の、箱の大きさ ( $r$ ) への依存性.

も描かれている。全エネルギーが約  $2 \text{ \AA}$  で符号を変え、それ以下では負となることがわかる。つまり、これ以下では零点エネルギーの低下が静電的な反発を上回るのである。原子の大きさはおよそ  $0.1 \text{ nm} = 1 \text{ \AA}$  であったから、原子が結合をつくって電子の運動可能領域が広がると、別々に存在するよりもエネルギーが低下する、すなわちより安定になるのである。

このような化学結合のイメージは、点状の電子が原子に固定的に「共有」されるのとは全く異なっているといわざるを得ない。この意味で、化学結合は古典的にイメージできる現象では無いのである。

歴史的には、量子力学が確立したわずか 2 年後 (1927 年) に、量子力学を本格的に化学結合に応用した研究成果がハイトラーとロンドンによって報告された。化学結合の理解にはそれまでの理論は全く不十分であり、新しい理論的枠組みが渴望されていたのである。ハイトラーとロンドンは、「ミクロな粒子は区別できない」という量子力学の原理を考慮した取り扱いのみが化学結合を正しく記述することを示した。確かに化学現象の記述には量子力学が不可欠なのである。

■結合性軌道と反結合性軌道 現実的な波動関数を求めるには込み入った数値計算が必要である。得られる結果は図 7.2 のようなものになる。b が最低エネルギー

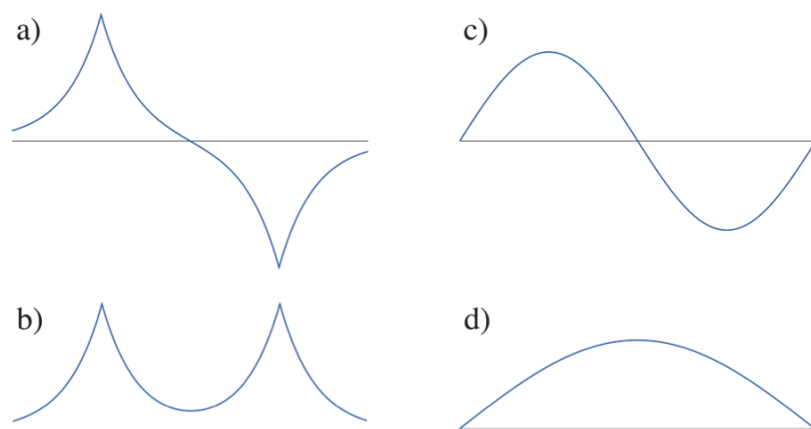


図 7.2 水素分子の波動関数. 横軸は空間座標, 縦軸は波動関数の値 (水平線が 0). 詳しい計算 (a と b) と「原子=箱」モデル [c ( $n=2$ ) と d ( $n=1$ )]. b と d は結合性軌道, a と c は反結合性軌道.

ギーの波動関数である. グラフのとがった位置に原子核が存在する. 「原子=箱」モデルにおける対応する最低エネルギー ( $n=1$ ) の波動関数は d である. 水素原子の 1s 波動関数がそうであったように, どちらの場合も波動関数には節 (波動関数が 0 になるところ) が無い. これに対し, この次にエネルギーが低いのは a と c である. いずれも 2 個の原子核の midpoint に (波動関数が 0 になる) 節をもつ. このように, 細かい点には改良の余地があるが, 「原子=箱」モデルは波動関数の特徴を定性的には良く再現している. 最低エネルギーの波動関数 (軌道) は 2 個の原子核の間でも 0 にならず, 電子が有限の確率で存在することがわかる. この意味で, 2 個の電子を 2 個の原子核が共有していると思えることもできる (共有結合). このため, これら最低エネルギーの軌道を **結合性軌道** という. これに対し, a や c に 2 個の電子を収容した状態を考えると, 最低エネルギーの 2 個の原子が独立に存在する状態よりもエネルギーが大きくなる. この意味で, これらは結合を弱める方向に働くといえる. このため, これらを **反結合性軌道** という. 反結合性軌道は結合を考える原子の間に節をもっている.

■ **結合次数** 一般に, 結合を形成していない場合 (孤立原子) の軌道のエネルギーは, 結合性軌道と反結合性軌道のエネルギーの平均程度である. このため, 同じ波動関数から作られる結合性軌道と反結合性軌道に同じ数の電子があると



きは正味のエネルギー利得はほとんど無い。このため、結合性軌道にある電子の数 ( $n_b$ ) と反結合性軌道にある電子の数 ( $n_{ab}$ ) の差で**結合次数  $BO$**  を表すことができる。

$$BO = \frac{n_b - n_{ab}}{2} \quad (7.2.7)$$

単（一重）結合は結合性軌道に 2 個の電子があり，反結合性軌道には電子が無い状態である。二重結合は 2 種の結合性軌道にそれぞれ 2 個の電子がある状態である。

### 7. 3 多原子分子における化学結合

■**水分子の波動関数** 前節のように化学結合を考えると，二原子分子の場合を除き，分子内の電子を表す波動関数（**分子軌道**）はいつも分子全体に広がったものになると考えられる。例として水分子の波動関数の例を図 7.3 に示す。メッシュで表現された面は電子の存在確率が等しい面（等値面）であり，青と赤は波動関数の符号の違いを表している。

左端の波動関数の等値面はすべて青で描かれていて節が無いのに対し，右の 3 種の分子軌道は青で描かれた部分と赤で描かれた部分があり，節面が存在している。右側二つの分子軌道では節面は分子の対称面（鏡面）に一致している。いずれにしても，分子軌道は分子全体に広がっている。

水分子には全部で 10 個の電子があるから，電子が占有する分子軌道が 5 個ある。電子が占有する軌道のうち，最もエネルギーの高い軌道を**最高被占軌道**と

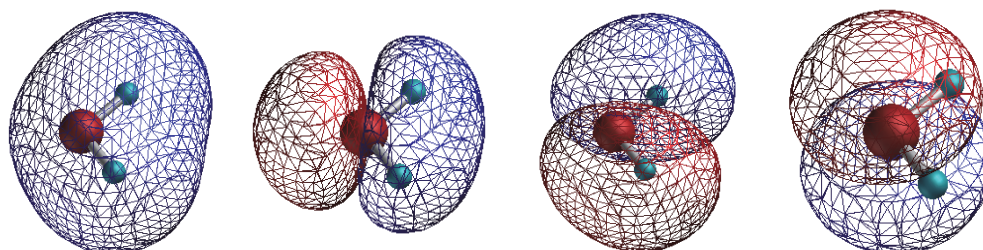


図 7.3 分子全体に広がった水分子の波動関数（抜粋）。右端が最高被占軌道（HOMO），左ほどエネルギーが低い。

いう。対応する英語 (highest occupied molecular orbital) の頭文字をとって **HOMO** と略称することが多い。これに対し電子が占有しない軌道のうち、最もエネルギーの低い軌道を**最低空軌道** (lowest unoccupied molecular orbital) といい **LUMO** と略称する。HOMO や LUMO は分子に対する電子の出入りに直接関係するから、化学反応にとって極めて重要である。HOMO や LUMO の重要性を明らかにした業績により福井謙一は R. ホフマンと共に、日本人としてはじめてノーベル化学賞を受賞した (1981 年)。

図 7.3 を見ると、水分子において 10 個の電子が 5 個の分子軌道を占め、これらの全体で 2 本の「酸素原子と水素原子の結合」が表現されているのかどうかは疑わしいといわざるを得ない。言い換えれば、「酸素原子と水素原子の結合」を考えることには本当に意味があるのだろうか。

実は分子の波動関数は必ずしも分子全体に広がっているわけではない。図 7.3 の右端の分子軌道 (HOMO) は、水分子の 3 原子で決まる面 (分子面) を  $xy$  面とすると、(ほとんど) 純粋な  $2p_z$  原子軌道であり、實際上、酸素原子のまわりだけで値をもつ。

水分子の分子軌道の節面が対称面と一致していることや HOMO が (ほとんど) 純粋な  $2p_z$  原子軌道になることは、分子の形状の**対称性**に由来している。このため、こうした性質は、(基本的に) 波動関数をどのような近似の下で求めるかにも依存しない。対称性を取り扱う数学は**群論**であり、分子軌道の性質を定性的に議論する上で群論の知識は欠かすことができない。群論は、具体的には行列を用いて展開するのがわかりよいので、**線形代数**の学習が必須である。

■**エチレンの波動関数** 水分子の HOMO と類似した事情がエチレン分子の分子軌道の HOMO にもある (図 7.4)。この場合も分子面を  $xy$  面とすると、波動関数は 2 個の炭素原子の  $2p_z$  軌道からなっている。この分子軌道は  $2p_z$  軌道の節面である  $xy$  面を節面としてもつが、原子間には節面がなく、2 個の炭素原子間の結合性軌道である。この分子軌道のように、結合を含む節面を一つもつ分子軌道を  **$\pi$  軌道**、そこを占める電子を  **$\pi$  電子** という。結合性  $\pi$  軌道を電子が占有することによってできる「化学結合」を  **$\pi$  結合** という。

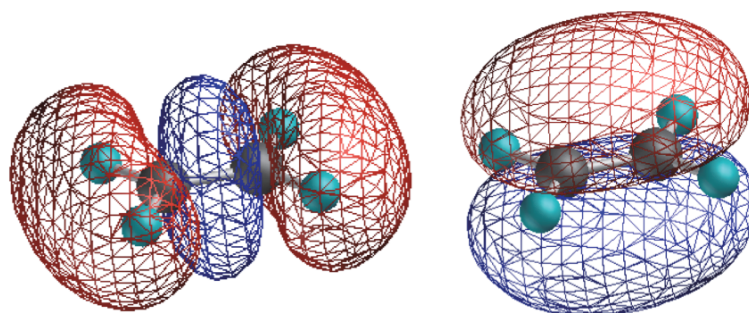


図 7.4 エチレン分子の分子軌道（抜粋）. 右は HOMO.

これに対し、水素分子の結合性分子軌道のように結合軸のまわりに節面をもたない分子軌道を  $\sigma$  軌道、そこを占める電子を  $\sigma$  電子という。また、結合性  $\sigma$  軌道を電子が占有することによってできる結合を  $\sigma$  結合という。

エチレン分子では炭素原子間に局在した分子軌道は存在しないが、炭素原子間における振る舞いに注目すると、図 7.4 の左の分子軌道を  $\sigma$  軌道と考えることができる。この分子軌道は HOMO からエネルギーが小さくなる方向に数えて、3 番目にあたる。一般に、同じ原子間の対応する  $\sigma$  軌道と  $\pi$  軌道のエネルギーを比べると、 $\sigma$  軌道の方が低いエネルギーを持つ。

#### 7. 4 局在した化学結合概念の実験的根拠

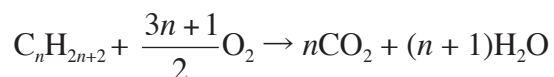
■局在「結合」と量子力学的記述の「矛盾」 通常、私たちは、「原子 A と原子 B の結合」という表現をする。これは、結合は原子間に局在していると考えた表現である。ところが、前節まで見た通り、3 原子以上からなる分子の電子波動関数（分子軌道）は、対称性の制約のような特別な事情が無い限り、分子全体に広がっている。この意味で、局在した結合概念（さらには前提となる「原子」の分子中での存在）と量子化学的な分子の記述には明らかな矛盾があるように見える。現在では理論的にも、分子の中で原子や（局在した）化学結合を考えることの妥当性について、一定の理解が得られているが、ここでは、むしろ実測できる量に基づいて、そのような考え方が依然として現実をうまく記述していることを見る。

結論を先取りすれば、実際には、一定の制約の下では局在した「結合」を考

えることには十分意味がある。最近では、局在領域を広げた上で、蛋白質などの巨大分子の分子軌道を解析する方法が発展させられているほどである。

■ **共有結合半径** 第 5 章で紹介した通り原子にはほぼ一定の大きさがある。このような「実用的な」原子半径の 1 種に共有結合半径があった (表 5.3)。共有結合半径はもともと異核二原子分子の結合距離を基に決められていたが、一般の複雑な分子でも有効であることがわかっている。結合している (ように隣接した) 2 原子だけを決めると原子間距離が決まるのであるから、少なくとも構造に注目する限り局在結合概念は現実を良く反映しているようにみえる。

■ **燃焼熱** 次にエネルギーに注目する。図 7.5 は直鎖アルカンの燃焼熱を炭素数に対しプロットしたものである。極めて良い直線性を示している。燃焼反応は



と表されるから、この直線性の最も簡単な解釈は、それぞれの化学結合が (ほぼ) 一定の結合エネルギーをもつと考えることである。つまり、化学結合の結合エネルギーには**加成性**があると考えるわけである。実際、より複雑な化合物でも、概ねこのように考えて燃焼熱を計算できることが知られている。この事実は、エネルギーに注目しても局在結合概念は現実を良く反映していることを示している。

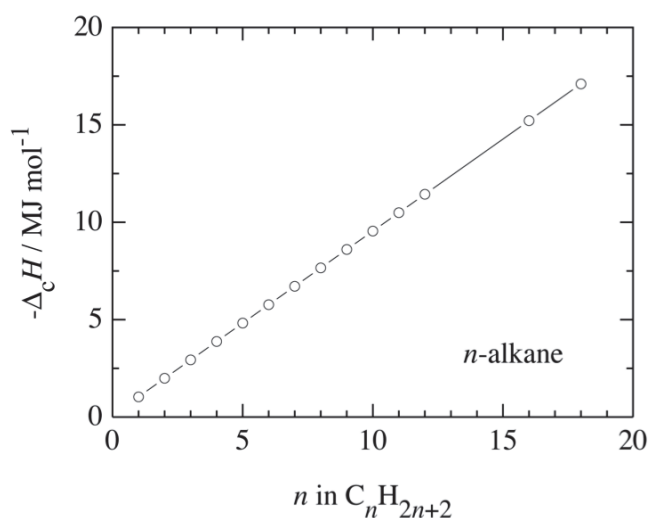


図 7.5 直鎖アルカンの燃焼熱.

ただし、このような結合エネルギーの加成性はベンゼンなどの芳香族化合物では成立しないことが知られている。これは分子全体に広がった  $\pi$  電子（非局在電子）が存在するためである。

■ **双極子モーメント** 最後に電荷の分布について考える。電荷の分布そのものは分子ごとに様々であるし、それを個別に精査しても傾向が見えるとは限らないので、ここでは

$$p = \int r\rho(r)dV \quad (7.4.1)$$

で定義される **電気双極子モーメント** に注目する。ここで  $\rho(r)$  は電荷密度である。積分は分子を含む十分大きい領域についてとる。

電気双極子モーメントはベクトルであり、負電荷から正電荷の方向の向きをもつ<sup>2</sup>。大きさの単位は SI 単位では C m であるが、分子を対象にするとこれは大きすぎるので **デバイ**（記号：D）も良く用いられる。

$$1 \text{ D} = 10^{-18} \text{ esu cm} \approx 3.33564 \cdot 10^{-30} \text{ C m} \quad (7.4.2)$$

である。

分子が中心対称（反転対称）をもつと電荷の分布も対称であるから電気双極子モーメントの大きさは 0 になる。逆に対称的（反転対称とは限らなくて良い）でない分子では一般に有限の電気双極子モーメントをもつ。有限の電気双極子モーメントをもつ分子を **極性分子**（**有極性分子**ともいう）、電気双極子をもたない分子を **無極性分子**という。

極性分子の双極子モーメントは、官能基に割り振った双極子モーメント（グループモーメント）のベクトル和で良く近似できることが知られている。これは官能基（あるいはその内部の各化学結合）内部の電荷の偏りが分子によらず局所的な構造で決まっていることを意味し、やはり局在結合概念の有効性を示すものである。さらに、たとえば、中心対称な *p*-ジクロロベンゼンが双極子モーメントを持たないこと、あるいは中心対称では無い四塩化炭素が双極子モーメントを持たないことなど、無極性分子に対しても自然な説明を与える。

---

<sup>2</sup> ただし、なぜか化学では逆向きに矢印を書くことも多い。

以上、構造、エネルギー、電荷の偏りの3点について検討してきたが、芳香族の（非局在化した） $\pi$ 電子の関係する結合を除き、実用上は2原子間に局在した化学結合を考えて差し支えないことがわかった。この事実をどのように解釈するかは化学結合論あるいは量子化学の課題であり、この節の冒頭でも述べた通り、化学的直感との整合性を持つ理論的枠組みの試みもある。

## 7.5 化学結合の極性と電気陰性度

■化学結合の極性 3年次の物理化学実験で実習する通り、電気双極子モーメント  $p$  の大きさ ( $p = |p|$ ) は誘電率の測定を通じて実測することができる。一方、もし異核二原子 AB が完全にイオン結合でできていた場合の双極子モーメントの大きさは式(7.4.1)に完全にイオン化した電荷分布を代入して

$$p_{\text{ionized}} = e \cdot r_{\text{A-B}} \quad (7.5.1)$$

と計算できる。電気素量  $e$  は普遍定数で、結合距離  $r_{\text{A-B}}$  は実測できる量であるから、式(7.5.1)も計算可能である。こうして二原子分子 AB の化学結合の部分イオン性を

$$\text{部分イオン性} = \frac{p}{e \cdot r_{\text{A-B}}} \quad (7.5.2)$$

によって実験値から計算することができる。たとえば HCl の結合の部分イオン性は約 20%となる。ポーリングは電気陰性度と結合の部分イオン性の間には良

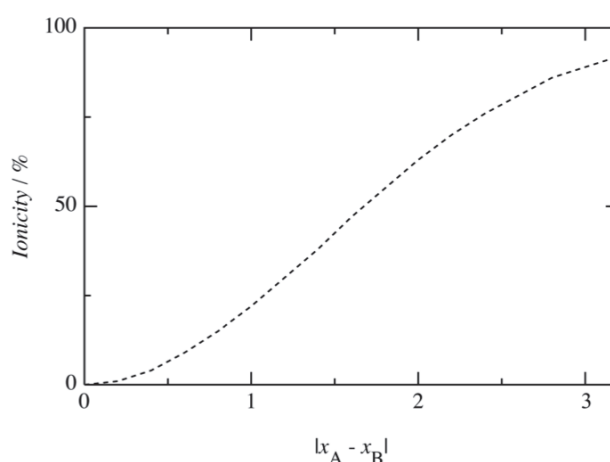


図 7.6 電気陰性度の差と結合の部分イオン性.

い相関があることを見出した。6章で述べた通り電気陰性度にはマリケンによる値もあるが，両者はほぼ定数倍の関係にある。ポーリングの電気陰性度を用いると，原子 A と B の電気陰性度 ( $x_A$  および  $x_B$ ) の差と結合の部分イオン性の間には図 7.6 のような関係があることが知られている。

### 参考書

- D.A. マッカーリ, J.D. サイモン「物理化学 (上) -分子論的アプローチ-」  
(千原・齋藤・江口 訳), 東京化学同人, 1999 年.
- L. ポーリング, 「一般化学 (原書第 3 版) 上・下」(関・千原・桐山 訳),  
岩波書店, 1974 年.