

## テキスト鑑定「化学結合力」

化学とは、物質の構造、性質、変化を、物質の構成要素である原子核と電子に着目して研究する学問である。原子核の化学的種類は、原子核を構成する陽子の数（原子番号）で分類され、各原子番号にはそれぞれ固有の名称（元素名）が与えられている。原子核どうしが空間的に接近した位置関係になるとき、そらの原子核どうしは互いに化学結合を形成したとみなされ、原子核どうしを結びつける力を化学結合力という。化学結合力は、化学において必須の重要テーマであるが、その本質をきちんと記述しているテキストは稀である。

### 1. 化学結合力の起源

荷電粒子間には静電気力（クーロン力）が働く。その大きさは、電荷の積に比例し、電荷間の距離の2条に反比例する（クーロンの法則）。同符号の電荷間には反発力が働き、異符号の電荷間には引力が働く。電子には素電荷（または電気素量）とよばれる大きさの負電荷があり、原子核には陽子の数（原子番号）に等しい大きさの正の素電荷がある。このため、原子核どうしには反発力が働く。しがたって、もしも電子が存在しなければ、原子核どうしは反発しあって互いにばらばらになってしまう。

原子核の間に電子が存在するとどうであろうか、電子は原子核とは異なる符号の電荷をもつので、どちらの原子核にも引力を及ぼすことになり、その引力は各原子核どうしに働く反発力とは反対向きになる。その結果、電子を仲立ちとして原子核どうしを互いに結びつける力が及ぼされる。これが、化学結合の原動力となる。

1個の電子が一对の原子核にもたらす力は、電子の位置に依存する。原子核の間に電子があれば、原子核どうしを結びつける力（結合性の力）をもたすが、もしも、2つの原子核を結ぶ線分の外側の（外分する）位置にあると、電子に近い原子核に働く力が遠い原子核に働く力より大幅に大きくなるため、2つの原子核には相対的に離れようとする力（反結合性の力）がもたらされる。

電子が原子核どうしにもたらす力は、決して小さくない。2つの陽子の中央に電子が割り込むと、陽子どうしに働く反発力とくらべ、電子が各陽子にもたらす引力のほうが4倍大きくなる。すなわち電子には、原子核の間に割り込むと、2つの原子核を互いに結びつける強力な接合力をもたす働きがある。

以上のことは、原子の構成要素（原子核と電子）と電荷間に働くクーロン力のことを知っていれば明らかなことなのだが、きちんと記述しているテキストは意外と少ない。

Check Point 1: 化学結合力の起源をクーロンの法則に基づいて説明しているか？

### 2. 量子力学に基づく化学結合力

原子レベルのミクロの世界で、電子は量子力学にしたがって運動している。このため、電子は特定の位置に静止できず、電子の動きを時々刻々追跡することもできない。しかし、電子が空間的にどの位置にどのような確率で存在するかを示す電子密度は、量子力学に基づいて求めることができる（量子力学誕生直後は、量子力学の方程式が難しすぎて解けないとされたが、現在では、計算法と計算機の進歩により、かなり精密に計算できるようになっている）。

原子核と電子の集団において、個々の原子核に働く静電気力は、原子核の位置情報（構造）と、その構造における電子密度が与えられれば、次の定理に基づいて簡単に求めることができる。

[Feynman の静電定理] 原子核に働く力は、他の原子核から受ける静電反発力と電子密度から受ける静電引力を、すべて積算した合力に等しい。(R. P. Feynman, Phys. Rev. 56 (1939) 340)

この静電定理が、量子力学に基づいて化学結合力を考える上で、極めて重要なよすがとなるのだが、この定理にふれているテキストは非常に少ない。

Check Point 2: 原子核に働く力と電子密度との関係について、記述しているか？

### 3. 電子密度の役割

すでに述べたように、化学結合力は電子密度によってもたらされる。電子密度が化学結合力に対しどのような役割を担うのか、調べてみよう。

このためには、電子密度の由来を、原子上の電子密度  $\rho(A)$  と原子間にまたがる電子密度  $\rho(AB)$  の2種類に分割して考えるとよい（注：量子力学に基づいて電子密度を計算するとき、電子の振る舞いを表す electron orbital を原子軌道(atomic orbital)の線形結合で記述すると、電子密度は、原子上電子密度  $\rho(A)$  と原子間電子密度  $\rho(AB)$  に分割することができる）。

議論を簡単にするため、原子核は A と B の2つだけであるとすると、一方の原子核 A に働く力  $F_A$  への電子密度による寄与は、次の3項の和であらわされる。

$$F_A = F_A(A) + F_A(B) + F_A(AB)$$

この3項は、それぞれ、つぎの意味をもつ。

- $F_A(A)$  : (同じ原子の電子密度からの力)
- $F_A(B)$  : (他の原子の電子密度からの力)
- $F_A(AB)$  : (原子間の電子密度からの力)

全体は電氣的に中性で A と B の間に電荷の移動はないとすると、原子核の近傍の電子分布は原子の場合とほぼ同じであるが、原子間では A と B の相互作用で電子分布が変化すると考えることができる。各原子軌道の電子は、単独の原子と同様点対称な電子分布をとり、その中心にある原子核をどの方向にも引っ張らないため、 $F_A(A)$  は 0 になる。（注：一般には、原子核の周囲の電子分布は点対称から微妙にずれるが、その効果については、ここでは省略する）B の電子分布が A の原子核に及ぼす効果はどうだろうか。B 上には B の原子番号に等しい数の電子があり、B 上の電子密度から原子核 A に及ぼされる引力  $F_A(B)$  は原子核 B から原子核 A に及ぼされる反発力とちょうど相殺する。このことは、原子核 B からの静電気力（原子核 A に対する反発力）がその周囲の電子密度で完全に遮蔽され、原子核 A に何の力も及ぼされないことを意味している。それでは AB 原子間で電子分布が変わるとどうなるだろうか。A と B の相互作用で AB 原子間に電子密度が生じると、原子核 A に対し原子核 B の方向への引力（結合力）をもたらす。原子核 B に働く力も同様になるので、結局、原子核 AB 間の電子密度によって、AB 間に結合力がもたらされる。これは、大雑把ではあるが、電子密度の働きの概略を示している。（注：ここでは、AB 原子間に、結合性電子密度が生じるものとして議論したが、AB 間の相互作用で電子密度がどう変化するかは、一般に、A と B の種類や電子配置に依存する。その詳細については、ここでは省略する）

以上に概略示した電子密度の役割は、A と B の距離によって変化する。AB 間の距離が大きいときは、AB 間に電子密度はほとんど形成されないのので、結合力は生じず、A と B はそれぞれ電氣的に中性な原子として相手に何の力も及ぼさないことになる。これに対し、A と B が互いに接近すると、A と B の原子軌道どうしが相互作用し、結合性分子軌道に電子が収容されると、原子間の電子密度が2つの原子核 A と B を結びつける働きをするようになる。このとき、A と B がさらにどんどん近づいてしまうことはない。原子間に電子密度が生じるということは、原子核近傍の電子密度の減少をもたらすため、それぞれの原子核の正電荷によるクーロン力が、その原子上の電子密度で遮蔽される効果が不完全になり、原子核間の反発力が相殺されずに残ってしまう。その結果、静電遮蔽が不完全なため残る原子核間の反発力と原子間電子密度に由来する結合力が、どこかで釣り合い、その距離で安定な結合が形成されることになる。

このように、電子密度の役割は、原子上と原子間で役割が異なり、また、距離によっても変化するが、そうした電子密度の役割について、きちんと説明しているテキストは、ほとんど存在しない。

**Check Point 3:** 電子密度の役割を原子上と原子間に分け、距離による変化を適切に記述しているか？

### 4. 電子密度による力の軌道分割

分子軌道法で計算すると、電子密度を各分子軌道成分に分割できる。結合力への個々の分子軌道の寄与の解析は、1961年に R.F.W. Bader 等によって精力的に開始された (R.F.W. Bader, G.A. Jones, Can. J. Chem. 39 (1961)1253; R.F.W. Bader, Can. J. Chem. 41 (1963) 2303 等)。ここでは、等核2原子分子である  $N_2$  分子について、電子密度の軌道分割に基づき、結合力への寄与を調べてみよう。

表 1 窒素分子の分子軌道の電子 1 個が核間距離  $R$  の変化に及ぼす力 (原子単位)

| MO          | AD    | EC    | SC    | Total |
|-------------|-------|-------|-------|-------|
| $3\sigma_g$ | 1.46  | -1.00 | -0.58 | -0.11 |
| $1\pi_u$    | -0.19 | -0.36 | -0.45 | -1.00 |
| $2\sigma_u$ | 0.71  | 0.15  | -0.51 | 0.34  |
| $2\sigma_g$ | 0.02  | -1.52 | -0.75 | -2.25 |
| $1\sigma_u$ | -0.11 | 0.02  | -0.86 | -0.95 |
| $1\sigma_g$ | -0.13 | -0.01 | -0.85 | -0.99 |

(注) この表は、原子軌道関数として分極関数を含む分子軌道計算でほぼ正確にビリアル定理を満たす高精度な計算結果に基づいている (石田俊正、学位論文、1989 年 (東京大学) : T. Ishida, K. Ohno, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 461-462 (1999) 335)。核間距離  $R$  は、断熱ポテンシャルの極小点の距離  $R=1.073 \text{ \AA}$  で、その点において、原子核間に働く反発力と電子密度によってもたらされる引力とが釣り合う。

表 1 に、窒素分子の分子軌道の電子 1 個が、2 個の原子核間に及ぼす力を、3 つの成分 (AD, EC, SC) に分けて示した。(注: 3 成分の名称に、R.F.W. Bader, *Can. J. Chem.* 41 (1963) 2303 では、Atomic, Overlap, Penetration が使用された。ここでは、AD, EC は、H. Nakatsuji, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 345 で採用された名称に倣った。) 表 1 の分子軌道(MO)は、一番上が最高被占軌道(HOMO)であり、一番下の 2 つが内殻電子の軌道である。各分子軌道の電子密度によって及ぼされる力を、原子核と同じ位置の原子軌道の電子密度による力(AD 力)、原子間電子密度による力(EC 力)、原子核と異なる位置の原子軌道の電子密度による力(SC 力)の 3 成分とそれらの合計(Total)にわけて示した。符号が負であれば、原子核どうしを結びつける引力をもたらし、符号が正ならば、原子核どうしを斥けあう反発力をもたらし。

AD 力は、単独の原子では原子軌道が点対称なので 0 になるが、分子中では同じ原子核の原子軌道成分が混じりあって原子核近傍の電子分布が非対称になるため Atomic Dipole が発生することによる力であり、歪んだ電子密度の高い方向へ原子核が引っ張られるようになる。内殻の分子軌道 ( $1\sigma_g$  と  $1\sigma_u$ ) では、他方の原子核方向に少しだけ電子分布が歪み弱い引力がもたらされている。価電子の分子軌道では、同じ原子核に属する軌道が混じりあう混成効果起こり、 $2s$  軌道と  $2p$  軌道が混成して電子分布が相手の原子核とは反対の方向に膨らむ  $2\sigma_u$  軌道と  $3\sigma_g$  軌道において、大きく反発的になっている。 $1\pi_u$  軌道は、基本的には結合軸に垂直な  $p$  軌道成分で構成されるので、AD 力は生じないように思われるが、 $d$  軌道の成分が少し混じってきて、結合の内側方向に電子分布が歪む効果で、結合力を増強する AD 力が生じている。

EC 力は、原子間で軌道が互いに重なり電子が交換(Exchange)するために発生する力である。 $\sigma$  型の結合性分子軌道である  $2\sigma_g$  軌道が非常に大きな引力的 EC 力を示している。このほか、 $3\sigma_g$  軌道と  $1\pi_u$  軌道も引力的な EC 力を与えている。 $2\sigma_u$  軌道は、2 つの原子核間に節面をもつので、2 つの原子核の中間領域から電子密度が大きく排除されるため、その EC 力は斥力的になっている。

SC 力は、他方の原子軌道成分による電子密度からもたらされる力であり、他方の原子核からの引力を打ち消して遮蔽する効果(Screening)を与える。内殻の  $1\sigma_g$  軌道と  $1\sigma_u$  軌道では、電子密度がほとんど原子核付近に集中して分布するので、他方の原子核上に負の点電荷として存在した場合に想定される引力 ( $-0.85$ ) にほぼ等しくなっている。これは、他方の原子核の正電荷を 1 個分減らす遮蔽効果に相当する。価電子の分子軌道でも、電子密度が原子の中心付近に固まっていれば、SC 力は内殻の軌道と同様になるはずであるが、価電子の軌道は原子核から離れた領域に電子密度が大なり小なり移動してしまうため、遮蔽効果が弱まり、完全な遮蔽効果を与える場合の  $-0.85$  より絶対値が小さくなる。

3 成分の合計を見ると、結合性の価電子分子軌道である  $2\sigma_g$  軌道と  $1\pi_u$  軌道による結合力への寄与が大きいことがわかる。ただし、内殻の  $1\sigma_g$  軌道と  $1\sigma_u$  軌道の寄与も  $1\pi_u$  軌道に匹敵する大きさで結合力に寄与していることは注目に値する。

電子密度による力を軌道分割し、電子密度を原子上と原子間に分けることで、結合力に対する電子密度の働きが鮮明になる。価電子軌道による結合力は、結合領域への電子分布の移動に伴い原子核の正電荷を遮蔽する効果が減少する「犠牲」を払うため弱まっている。また、内殻の軌道による結合力への寄与は無視できない。こうした議論は、通常のテキストでは、まったく見逃されてしまっている。

## 5. 化学結合論の問題点

分子軌道法に基づく通常の化学結合論では、原子軌道間の重なりによる EC 力に相当する効果に基づく議論だけがなされている。表 1 において、確かに EC 力が、定性的に、電子密度がもたらす結合力の主要因になっているので、通常の化学結合論が、化学結合力の基本的な特徴の概略を記述しているとみなしてもよいだろう。ただし、電子密度による結合力には、表 1 に見られるように、通常の化学結合論で見逃されていることが多々ある。通常の化学結合論の問題点をまとめておこう。

( 1 ) 結合性軌道に分類されても、強い結合力をもたらすとは限らない。

$N_2$  の  $3\sigma_g$  軌道は、結合軸に垂直な方向の p 軌道どうしの  $\sigma$  型の重なりによる結合性軌道であるとされる。表 1 を見ると、確かに EC 力は  $-1.00$  であり、十分大きな結合力をもたらしているが、Total は、 $-0.11$  であり、内殻軌道よりはるかに小さい結合力しか与えていない。これは、SC 力が  $1\sigma_g$  の  $-0.85$  に及ばぬ  $-0.58$  となって、遮蔽力がかなり不完全になっていることと、AD 力が  $+1.46$  という非常に大きな反結合力を与えていることが関与したためである。この AD 力の原因は、 $3\sigma_g$  軌道に、 $2s$  成分が  $2p$  成分による結合性を弱めるように混じっており、s と p の混成で結合の外側方向に大きく張り出した電子分布が原子核を外側へと引っ張る力をもたらすためである。

$N_2$  の  $1\pi_u$  軌道は、結合軸に垂直な方向の 2 つの p 軌道の  $\pi$  型の重なりによる結合性軌道であるとされる。表 1 を見ると、EC 力は  $-0.36$  で、ある程度の結合力をもたらしているが、Total では  $-1.00$  で、内殻軌道 ( $1\sigma_g$  の  $-0.99$ ,  $1\sigma_u$  の  $-0.95$ ) より、少しだけ強い結合力を与えているに過ぎない。この場合も、遮蔽がかなり不完全で SC 力が  $-0.45$  にとどまっていることが、期待はずれの結合力しか示さない要因となっている。また、EC 力も  $-0.36$  にしかならないことにも注意する必要がある。これは、p 軌道どうしの  $\pi$  型の重なりは、 $\sigma$  型の重なりより小さいことに加え、結合軸からかなりずれた位置で重なるため、 $\pi$  型の重なりで生じる結合性電子密度によって原子核が引かれる力は、 $\sigma$  型のような結合軸上の結合性電子密度の場合と比べて、かなり小さなものになってしまうためである。なお、表 1 で、 $1\pi_u$  軌道の AD 力は、 $-0.19$  であり、少なからず結合力に寄与している。分子軌道計算で、基底関数に分極関数を加えないと  $1\pi_u$  軌道の AD 力は 0 になるので、これは  $\pi$  型の電子分布が、分極関数によって、結合の中央方向へと移動して、 $\pi$  型の結合性が強化されるためであることがわかる。分極関数を補わない低レベルの計算では、 $\pi$  型の結合性軌道の結合力への寄与が、内殻の軌道より小さくなってしまふことは、注目に値する。

( 2 ) 結合力は、価電子で生じ、内殻電子はまったく関係しないというのは、正しくない。

EC 力による結合力は、価電子軌道でのみ生じるので、結合力には価電子だけが関係するとする通常の化学結合論に一理あるが、表 1 からわかるように、内殻電子も結合力にある程度貢献することがある。(水素原子には内殻電子がないので、水素分子の結合には内殻電子は当然無関係)

表 1 の  $3\sigma_g$  軌道は内殻軌道より小さな結合力しか与えていないし、 $2\sigma_u$  軌道に至っては、むしろ逆符号の力 (反結合力) を与えている。内殻電子の軌道が、価電子の軌道より結合力に大きく貢献するケースもあることは、注目に値する。

なお、内殻電子の軌道の結合力は、AD 力でもたらされていることに注意したい。 $1\sigma_g$  軌道の AD 力は  $-0.13$ 、 $1\sigma_u$  軌道の AD 力は  $-0.11$  であり、小さいながらも、厳然と結合力に貢献している。内殻軌道の AD 力の評価にも計算レベルの選択が重要である。基底関数に分極関数を加えないと内殻電子の AD 力は正しく評価できない。

ただし、結合力は内殻軌道が担っているとまで主張することはできない。表 1 の窒素分子の場合、14 個の電子が分子軌道に配置されるが、そのうちわけは、価電子が 10 個、内殻電子が 4 個である。 $1\pi_u$  軌道が 2 重に縮重していることを考慮して、表 1 から、価電子の結合力への寄与を積算すると、 $-8.04$  となる、これに対し内殻電子の結合力への寄与は、 $-3.88$  となる。表 1 では、価電子の寄与のほうが、2 倍以上大きいので、内殻電子が結合力を支配するという主張は成り立たない。

本稿では、原子核に作用する静電的な力に基づいて「化学結合力」について検討した。化学結合力の本質の考察を、電子の運動エネルギーや位置エネルギーに着目し、ばらばらの原子の場合とくらべて、どのように増減するかを議論しているケースがある。電子の運動エネルギーや位置エネルギーは、原子核から受けるクーロン力に由来するので、原子核のごく近傍での電子の振る舞いがとりわけ重要になる。そ

の結果として、「化学結合の本質には、原子核近傍での電子の挙動が最も重要である」という結論を出しているケースがある。しかしながら、化学結合は、原子核と電子の集団において、原子核がどのような位置関係におさまるかが問題であり、すなわち、原子核の空間的位置に対しエネルギーがどうかかわるかをあらかず断熱ポテンシャルの平衡点がどう決まるかが問題である。問題の捉え方を誤ると、ものごとの本質を捉えそこなう恐れがある。

## 6. 化学結合の判定基準

化学結合ができていのかどうか、どうやって判定すればよいだろうか。構造を可視化するソフトの多くは、原子の結合半径の上限を設定し、原子間の距離が結合半径の上限の和以内なら、その原子間に結合ができているとして直線状の棒で結んで表示するようになっている。少し長い距離の原子間に結合の表示が現れるかどうかはソフトによって違うのは、判定基準がソフトによって異なるためである。「結合の存在」をどう認識したらよいか。やっかいな問題であるが、経験的に原子間距離で判定しているケースがほとんどである。

もっと合理的で、まぎれのない方法がないだろうか。R.F.W. Bader は、化学結合の電子密度解析の研究を踏まえ、電子密度分布の特徴に基づいて、化学結合を定義することを提案した。その詳細については参考書 (R.F.W. Bader, *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*. Clarendon Press, 1990) にゆずるが、概略を以下に紹介する。

### [Bond Critical Point と Bond Path]

化学結合は、2つの原子核間が電子密度で連続的につながることで生じると考える。そこで、電子密度が2方向で極大・1方向で極小になる点を結合臨界点(bond-critical point)と定義する。電子密度が2方向で極大となる点を追跡すると両側でそれぞれ原子核に到達する通路となるので、それを結合路 (bond-path) と呼ぶ。

化学結合を示す電子密度の特徴として、なぜこのように考えるとよいのか、検討してみよう。原子核の近傍には、電子密度が集中し、原子核のところで突出して大きくなっていなければならない。原子核の位置での電子密度の尖り方に理論的な制限があることは、**cusp** 条件として知られており、波動関数の自然対数を原子核の位置で微分すると、原子番号の-1倍になる。原子核の周囲に大量の電子密度がないと、原子核の正電荷が十分に遮蔽されないので、他の原子核に過大な反発力を与えてしまう。原子核から遠ざかるにつれ急激に電子密度が減少していくのは、このような要請にしたがっている。原子核の周囲の電子密度は、単独の原子なら完全に等方的だが、他の原子核と結合をつくる時は、その原子核の方向に、原子核を引っ張る **AD** 力をもたらすように電子密度分布が非対称に膨らむ。つまり、原子核からはずれると電子密度は急激に低下して行くが、結合する相手の原子核の方向へは少しだけゆるやかに減少する尾根のようになる。結合する相手の原子核からも同様に電子密度の尾根が伸びる。電子密度の尾根は2つの原子核の間のどこかでつながり、つながる場所が「結合臨界点」で、そこが尾根上の最低点(尾根の形をした電子密度分布の尾根に沿った極小点)となる。結合臨界点付近の電子密度が高いほど大きな、**EC** 力をもたらされる。通常よく知られる分子について、電子密度分布を調べてみると、確かにこのような特徴を示すことが確認できる。参考のために、結合臨界点での電子密度の大きさを表2に示す。

表2 結合臨界点での電子密度の大きさ (原子単位)

|                 |        |              |        |   |        |
|-----------------|--------|--------------|--------|---|--------|
| H <sub>2</sub>  | 0.2728 | ethylene(CC) | 0.3627 | Hydrogen Bond (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> | 0.0198 |
| N <sub>2</sub>  | 0.7219 | benzene(CC)  | 0.3268 | Hydrogen Bond (HF) <sub>2</sub>               | 0.0262 |
| He <sub>2</sub> | 0.0367 | ethane(CC)   | 0.2523 | Hydrogen Bond HCN-HF                          | 0.0284 |
| Ne <sub>2</sub> | 0.1314 | methane(CH)  | 0.2770 | Hydrogen Bond NN-HF                           | 0.0169 |
| Ar <sub>2</sub> | 0.0957 | water(OH)    | 0.3909 | Van der Waals Bond Ne-HF                      | 0.0099 |
| NaCl            | 0.0358 | FH           | 0.4043 | Van der Waals Bond Ar-HF                      | 0.0077 |

(文献) R.F.W. Bader, *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*. Clarendon Press, 1990

Check Point 4: 化学結合と電子密度の特徴について、しっかりとした記述がなされているか。