

結合能率の量子力學的計算

李 泰 圭
室 山 西 夫

(I) 緒 論

化学結合を大別すれば、共有結合 (covalent bond) とイオン結合 (ionic bond) とになる。然し兩者とも理想的存在であつて、實在の結合は此の兩者の共存するものである。例へば H_2 の結合は通常共有結合とされてゐるが、其の中には尙ほ2%のイオン結合が存在し¹⁾、NaCl (固体) はイオン結合の典型的例とされてゐるが約5%の共有結合性を有してゐるのである²⁾。此のため、普通の化学結合は電気能率即ち所謂結合能率 (bond moment) を有する。^{*} 然らば實在の結合に於て、幾%がイオン性であり、幾%が共有結合性であるか? 之を理論的に示す事は H_2 以外の場合は至極困難であつて、今までなされてゐない。即ち結合能率の理論的計算は、著者等の知る範圍に於て、なされてゐない様である。

Pauling³⁾ は上述の問題を解決する爲に化学結合に與る2個の原子 A 及 B の電気陰性度 (electronegativity) の差 $|X_A - X_B|$ と該結合 AB 即ち HI, HBr, HCl 及 HF の電気能率より求めたるイオン率との關係を圖示した。而して他の任意の化学結合のイオン率を其の $|X_A - X_B|$ の値より内挿法に依りて、此の曲線より求めてゐるのである。

由來、分子の極性に對する考察は、分子の構造並に其の物理化学的性質の研究に重要な役割を演じてゐるのである。故に結合能率を理論的に計算する事は單に理論的に興味深いばかりでなく、化学結合の本性を明かにし、上述の諸事項の考察に資すると云ふ點からも意味深き事と信ずる。

(II) 計 算 法

理想的共有結合の波動函數を ψ_c 、理想的イオン結合のそれを ψ_i とすれば、實在の化学結合の固有函數 Ψ は

$$\Psi = c_c \psi_c + c_i \psi_i \dots\dots\dots (1)$$

1) Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, p. 23. (1940) (Cornell).

2) Pauling, *ibid.*, p. 73.

^{*} H_2 , O_2 , N_2 等所謂等核分子が電気能率を有しないのは兩核が全く等しい事に依ると考へられる。即ち兩核の中、一つが陽イオンになつてゐる時間は他のそれと全く等しい。従つて此の場合電気能率は現れない。然るに異核分子に於ては、此の時間が相違する。従つて電気能率を持つ様になる。

3) Pauling, *ibid.*, p. 70.

にて與へられる。茲に c_c 及 c_i は夫々 ψ_c 及 ψ_i の關與率に關係する恒數にて、是等は Ψ のエネルギーを最小ならしむる如く變分法に従ひ、次の如く定められる。

$$c_c(H_{cc}-E)+c_i(H_{ci}-A_{ci}E)=0 \dots\dots\dots (2)$$

$$c_c(H_{ci}-E A_{ci})+c_i(H_{ii}-E)=0 \dots\dots\dots (3)$$

茲に於て

$$H_{cc}=\int \psi_c^* H \psi_c d\tau$$

$$H_{ii}=\int \psi_i^* H \psi_i d\tau$$

$$H_{ci}=\int \psi_c^* H \psi_i d\tau$$

$$A_{ci}=\int \psi_c^* \psi_i d\tau$$

である。(2)式より

$$\frac{c_c}{c_i} = \frac{-(H_{ci}-A_{ci}E)}{H_{cc}-E}$$

(3)式より

$$\frac{c_c}{c_i} = \frac{-(H_{ii}-E)}{H_{ci}-A_{ci}E}$$

を得る。此の兩式より

$$\left(\frac{c_c}{c_i}\right)^2 = \frac{H_{ii}-E}{H_{cc}-E} \dots\dots\dots (4)$$

が成立する。 Ψ が規格化されるに必要な條件は(1)式より

$$c_c^2+c_i^2+2c_i A_{ci}=1 \dots\dots\dots (5)$$

である。一般に $A_{ci} \neq 0$ であるが、之が小であると假定すれば $c_c^2+c_i^2 \simeq 1$ である。故に(4)式より

$$\frac{1}{c_i^2} = 1 + \frac{H_{ii}-E}{H_{cc}-E} \dots\dots\dots (6)$$

を得る。(5)式に於て E は實在結合の結合エネルギーにて、 H_{cc} 及 H_{ii} は夫々理想的共有結合及理想的イオン結合の結合エネルギーと見做す事が出来る(尙ほ後述参照)。 c_i^2 は實在結合にイオン結合の關與する率を表はすものにて、之は上述の諸量より(6)式に依りて計算し得る。故にイオン率 c_i^2 の計算の爲には、 E 、 H_{cc} 及 H_{ii} を理論的に算出する必要がある。然し之は一般に不可能にて、次に述べる如き方法にて得たる實驗値を用ひるのである。

(1) E に就て 實在結合の結合エネルギー E は2原子分子に於ては解離エネルギーとして現れるものにて、之は熱化學的並に分光學的によく研究されてゐる故夫等の實測値を用

ひる事にする。多原子分子内に含まれる或結合の結合エネルギーは Pauling⁴⁾ に依りて算出されてゐる故、彼の値を取る事にする。本報に於て特示せざる限り、結合エネルギー及其他の分子恒数は凡て Pauling 著 The Nature of the Chemical Bond (1940) より取りたるものである。

(2) H_{cc} に就て Pauling⁵⁾ に依れば A-B 結合の理想的共有結合エネルギーは次の如く與へられる。

$$H_{cc} = (E_{AA}E_{BB})^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (7)$$

茲に E_{AA} 及 E_{BB} は夫々 A-A 及 B-B 分子の解離エネルギーを示す。

(3) H_{ii} に就て 理想的イオン結合 A^+B^- の結合エネルギー H_{ii} は次の如く計算される。今實在分子 AB の解離せる状態をエネルギー零の状態とすれば、 H_{ii} は次の如く與へられる。

$$H_{ii} = I_A - A_B - |W_0| \dots\dots\dots (8)$$

茲に I_A は A のイオン化エネルギー、 A_B は B の電子親和力にして、 $|W_0|$ は A^+ 及 B^- イオンを無限遠より平衡距離 r_0 にまで近接せしむるに要する仕事である。一般に + 及 - イオンを r なる距離にまで持ち來たすに要する仕事は次の如く與へられる⁶⁾。

$$W = -\frac{e^2}{r} + b e^{-r/\rho} \simeq -\frac{e^2}{r} + br^{-9} \dots\dots\dots (9)$$

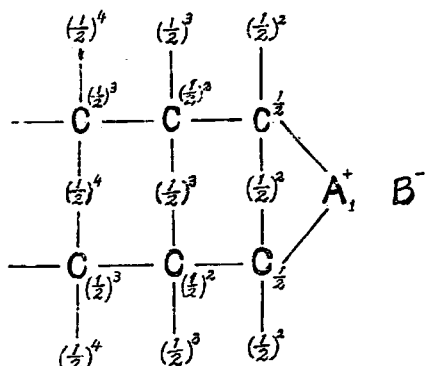
茲に b 及 ρ は恒數である。(9)式の中 2 番目の等號方程式が簡便なる故、之を用ひて $r=r_0$ の時、 W が最小となる條件を挿入すれば

$$|W_0| = \frac{8}{9} \frac{e^2}{r_0} \dots\dots\dots (10)$$

となる。故に (8) 及 (10) 式に依りて H_{ii} を夫々の物理恒數より求める事が出来る。

以上の方法に依りて、求めたる E , H_{cc} 及 H_{ii} を (6) 式に代入すれば目的とする c_1^2 を計算し得るが、之は 2 原子分子に於てのみ原理的に可能である。多原子分子に於ても各結合は相互に無關係であるとすれば、(6) 式は成立するが、唯 (8) 式に依りて H_{ii} を計算する時に 2 原子分子とは事情を異にするのである。例として第 1 圖の如き分子に於ける A-B 結合に就き考察する。

結合 A-B が第 1 圖の如くイオン化した場合、A



第 一 圖

4) Pauling. *ibid.*, p. 53.

5) Pauling. *ibid.*, p. 50.

6) Glasstone, Laidler & Eyring, *The Theory of Rate Processes*, p. 143 (1941) (McGraw-Hill).

の $+e$ 電荷はそれに連結せる他の原子等に傳播せられる故、 A の電荷は、 $+e$ より小となる。李⁷⁾に依れば、此の傳播現象は1個の單結合を通過する時 0.45 (約 $1/2$) 倍宛減少する故、第1圖の場合、 A の實際の電荷 ϵ_A は次式にて與へられる。

$$e = \epsilon_A \left(1 + 2 \times \frac{1}{2} + 3 \times 2 \times \left(\frac{1}{2} \right)^2 + 3 \times 2 \times \left(\frac{1}{2} \right)^3 + \dots \right) = 5\epsilon_A$$

但し、之は3價原子 A に無限に長いアルキル基が付いてゐる極限の場合である。故に實際の場合には

$$\epsilon_A = e/4$$

と置いてよいと思はれる。然る時は(8)式中の $|W_0|$ は(10)式の代りに

$$|W_0| = \frac{1}{4} \times \frac{8}{9} \frac{e^2}{r_0} \dots\dots\dots (11)$$

にて與へられる。(8)式中の I_A も多原子分子と2原子分子とに於て相違するであらうが、一次近次に於て略々等しいと假定する。然らば多原子分子の結合のイオン率も2原子分子の場合と同様に計算される。従つて一般に2原子間の結合能率 μ (2原子分子及多原子分子共) は次式にて與へられる。

$$\mu = C_1^2 e r_{AB} \dots\dots\dots (12)$$

但し r_{AB} は $A-B$ 間の距離である。

(III) 計算結果

(1) エネルギー値より結合能率の計算

上述の方法にて2原子分子及多原子分子の結合能率を計算せる結果を夫々第1及第2表に掲げる。第1表に於ける理論値と實驗値との一致は完全であるが、第2表に於ける結果は $C-Cl$, $C-Br$, $C-I$ 及 $P-I$ 等を除き概して満足すべきものである。多原子分子の場合に於ける斯る違背の第1の原因は(11)式に依る $|W_0|$ の計算が不充分であることに依る如く思はれる。上記の計算に於ては $1/4$ なる係数を補正因子として一般に使用したのであるが、之は夫々の場合に固有なる因子を使用すべきである。然し、之を理論的に求むる事は現在の所、不可能である。故に多原子分子の結合能率の完全なる計算は理論の將來の發展に待たねばならない。

(2) 双極子能率より結合エネルギーの計算

(6)及(12)より、結合エネルギー E を双極子能率より逆に求める事も可能である。第3表が其の計算結果である。第3表に記載されてゐない結合に對しても同様の計算が可能であるが、此の場合に附隨する必然的誤差の爲、其の結果は信憑するに足りない。故に茲には掲げない

7) 李. 物理化学の進歩 17, 4 (1943).

第 1 表 2 原子分子の結合能率

AB	Aのイオン化 エネルギー ⁵⁾	Bの電子親 和力	ABの結合 エネルギー	A ₂ の結合 エネルギー	B ₂ の結合 エネルギー	ABの核 間距離 ⁷⁾	μ calc	μ obs
HF	312	98.5	147.5	103.4	63.5	0.92	2.66	2.65 ¹⁾
HCl	312	92.5	102.7	103.4	57.8	1.28	1.27	1.07
HBr	312	87.1	83.0	103.4	46.1	1.42	0.78	0.77
HI	312	79.2	67.4 ²⁾	103.4	36.2	1.62	0.39	0.38
IBr	240.8	87.1	42.9	36.2	46.1	2.47	0.36	0.4
ICl	240.8	92.5	51.0	36.2	57.8	2.32	0.82	0.8
BrCl	272.1	92.5	51.62	46.1	57.8	2.13	0.117	—
KCl	99.2	92.5	104.4 ³⁾	12.6	57.8	2.79	10.16	9.6 ³⁾
KI	99.7	79.2	76.59 ⁶⁾	12.6	36.2	3.23	13.6	ca.10 ⁴⁾
NaI	117.9	79.2	72.68 ⁶⁾	18.4	36.2	2.90	11.27	ca.10 ⁴⁾

1) 実測値がないので, Pauling に従ひ HF のイオン率を 60% として計算した.

2) Pauling の値 71.4 と Herzberg の 63.4 との平均値.

3) Rodebush and Murray, *J. Chem. Phys.*, 4, 372 (1936).4) *Trans. Farad. Soc.*, 30, Appendix (1934).5) Herzberg, *Atomspektren und Atomstruktur* (1936).6) Herzberg, *Molekülspektren und Molekülstruktur* (1937).7) 特示せざる限り Pauling, *The Nature of the Chemical Bond* (1940) p. 164 に與へられてゐる共有単結合半径の和として算出した. 第 2 表に於ても同様.

第 2 表 多原子分子に於ける結合能率

AB	Aのイオン化 エネルギー	Bの電子親 和力	ABの結合 エネルギー	A ₂ の結合 エネルギー	B ₂ の結合 エネルギー	ABの核 間距離	μ obs	μ calc
HIO	312	50.6 ¹⁾	110.2	103.4	34.9	0.97	1.51	0.92
CO	257.6	50.6 ¹⁾	70.0	58.6	34.9	1.42	0.8	0.61
CF	257.6	98.5	107.0	58.6	63.5	1.42	1.4	1.23
CCl	257.6	92.5	66.5	58.6	57.8	1.77	1.5	0.34
CBr	257.6	87.1	54.0	58.6	46.1	1.91	1.4	6.128
CI	257.6	79.2	45.5	58.6	36.2	2.10	1.2	0
PI	251.2	79.2	35.2	18.9	36.2	2.43	0.0	0.58
PBr	251.2	87.1	49.2	18.9	46.1	2.24	0.36	1.18
PCI	251.2	92.5	62.8	18.9	57.8	2.09	0.81	0.95
AsI	241.5	79.2	33.1	15.1	36.2	2.54	0.78	0.75
AsBr	241.5	87.1	48.0	15.1	46.1	2.35	1.27	1.26
AsCl	241.5	92.5	60.3	15.1	57.8	2.21	1.64	1.59
AsF	241.5	98.5	— ²⁾	15.1	63.5	1.85	2.03	2.58
SbI	193.2	79.2	—	14.0 ³⁾	36.2	2.74	0.8	0.86
SbBr	193.2	87.1	—	14.0	46.1	2.55	1.9	1.82
SbCl	193.2	92.5	—	14.0	57.8	2.40	2.6	2.30

1) Herzberg, *Atomspektren und Atomstruktur* (1936).2) 数値がないので, Pauling に依つて與へられた式, $E - I_{cc} = 2.303 (X_A - X_B)^2$, に依つて, (6) 式中の $E - I_{cc}$ を計算する. 但し X_A 及 X_B は夫々結合 A—B に與かる原子 A 及 B の電気陰性度であつて, Pauling に依つて與へられてゐる. 此の場合には (6) 式の代りに $1/c_1^2 = 2 + (I_{H_2} - I_{H_2}) / (I_{cc} - E)$

を用ひる.

3) 数値がないので P—P 及 As—As の結合エネルギーより外挿法に依つて求められた.

事にした。

第 3 表 2 原子分子の結合エネルギー

	HCl	HBr	HI	IBr	ICl
計 算 値	96.1	82.0	69.9	43.1	50.7
實 測 値	102.13	83.0	71.4	42.9	51.0

(IV) 討 議

(1) H_{cc} 及 H_{ii} の意義

上述の計算に於て、 H_{cc} 及 H_{ii} は夫々共有及イオン結合系のエネルギー E_c 及 E_i であると假定された。次に此の假定に就き吟味せんとする。今 $H = H^{(c)} + H^{(i)} + h$ とする。茲に $H^{(c)}$ 及 $H^{(i)}$ は夫々 $H^{(c)}\psi_c = E_c\psi_c$ 及 $H^{(i)}\psi_i = E_i\psi_i$ を満足する演算子にて、 h は此の兩者間の攝動項である。然らば

$$H_{cc} = \int \psi_c^* H \psi_c d\tau = H_{cc}^{(c)} + h_{cc} = E_c + h_{cc}$$

但し、 $h_{cc} = \int \psi_c^* h \psi_c d\tau$ である。同様に $H_{ii} = E_i + h_{ii}$ を得る。茲に於て攝動項を非常に小とすれば $H_{cc} \simeq E_c$ 及 $H_{ii} \simeq E_i$ である。故に H_{cc} 及 H_{ii} を夫々の系のエネルギーとする本論文の計算は第 1 近似としてのみ許されるのである。ハロゲン化水素に就き見るに攝動項は HF に於て最大にて、HCl, HBr, HI の順序に小となる⁸⁾。故に μ の計算値と實測値との一致は HF に於て最も悪く、上記の順序によくなると考へられるが、第 1 表に於ても此の傾向は現れてゐる如くである。

(2) ψ_c 及 ψ_i の直交関係

今例として HCl 分子を取るならば其の ψ_c 及 ψ_i は夫々次の如く書き表はされる。

$$\psi_c = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_H(1)\psi_{Cl}(2) - \psi_H(2)\psi_{Cl}(1) \} \quad \dots\dots\dots (13)$$

$$\psi_i = \psi_{Cl}(1)\psi_{Cl}(2) \quad \dots\dots\dots (14)$$

茲に於て ψ_H 及 ψ_{Cl} は夫々 H 及 Cl 原子の軌道函数、1 及 2 は電子の番號である。(1) 式の Ψ が規格化されるに必要な條件は(5)で與へられた。故に(5)式中の Δ_{ci} は(13) 及 (14) 式より次の如く與へられる。

$$\Delta_{ci} = \int \psi_c^* \psi_i d\tau = \sqrt{2} \int \psi_H^*(1)\psi_{Cl}(1)d\tau_1 = \sqrt{2} \Delta \quad \dots\dots\dots (15)$$

(15) 式中の Δ は一般に零ではなく、水素分子に於ては 0.5 以上でさへあるのである。故に(6) 式の誘導に於て、之を無視する事は誤差を誘致する原因となる。 Δ を無視する事は双極子能率を過大に評價することになるのであるが、上掲の諸表に於ても此の事實は現れてゐる。

8) Pauling, *ibid.*, p. 43.

總 括

(1) 實在分子は共有結合系 ψ_c とイオン結合系 ψ_i の共鳴系であると假定し, ψ_i の關與率は結合能率を規定する因子であるとした。

(2) ψ_i の關與率を量子力學的に計算し, それより結合能率を計算したるに, 其の結果は2原子及多原子分子を通じて満足すべきものであつた。

(3) 逆に結合能率より其の結合の結合エネルギーを計算し得る。其の結果も特殊の場合を除けば十分満足すべきものである。

終りに臨み此の研究に當りて終始有益なる御助言と御鞭撻を賜はりたる恩師堀場先生に厚く感謝の意を表する。

尚ほ本研究費の一部は財團法人養英會獎學資金より支出された。茲に深謝する次第である。

京 都 帝 國 大 學

化 學 研 究 所

(昭和19年1月15日受理)

校正時に於ける追加

本論文と殆んど同一の方法にて, F. T. Wall (*J. Am. Chem. Soc.*, 61, 1051 (1939)) が HF, HCl, HBr, HI 分子のイオン率を求めてゐる事を校正時に於て偶然發見したるを以つて茲に附言する。

QUANTUM MECHANICAL CALCULATION OF THE BOND-MOMENTS.*

By TAIKEI RI and NISIO MUROYAMA.

Abstract

(1) Assuming that a chemical bond is the resonance system of the covalent bond, ψ_c , and the ionic bond, ψ_i , it was inferred that the contribution of ψ_i in the bond determines the electric moment of the bond.

(2) It was also noted that the ionic percentage of the chemical bond due to the contribution of ψ_i is calculated quantum-mechanically, and consequently that the bond moment is calculable from this value.

(3) The calculated bond moments for diatomic and polyatomic molecules agreed satisfactorily with the observed values.

(4) The bond energy of the bond was calculated reversely from its bond moment, with results fairly satisfactory except in some special cases.

*Institute for Chemical Research,
Kyoto Imperial University.*

(Jan. 15, 1944)

* The full report was presented in "The Proceedings of the Imperial Academy of Japan, Vol. 20, No. 2 (1944)."