

困ったときの電気陰性度

兵 頭 志 明

(株)豊田中央研究所 ㊞ 480-11 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道 41-1

(1997年8月28日受理)

Try to Relate Your Data to Electronegativity

Shi-aki HYODO

Toyota Central R & D Labs., Inc., Nagakute, Aichi 480-11

(Received August 28, 1997)

The additive property on quantum mechanical systems is difficult to be approved in principle of quantum mechanics. However the approximate theory based on additive property is farseeing and gives a simple and conceptual model. Can such an approximate theory be acceptable with less approving proof? The consideration about this question is offered in this paper with a discussion of electronegativity concept. The relation to the problem of nonlocal long range correlation of wavefunction is also mentioned.

自然科学系の研究者には哲学的な主義や思想といったものからできるだけ距離をおくことによって冷静な認識と判断を積み重ねていこうという傾向があるように思われますが、それでも研究者が依って立つ立場の違いにより判断の基準が異なることがあります。量子力学的な実在の解釈に対する Bohr と Einstein の論争はあまりにも有名ですが、これほどあからさまな対立にならないまでも、科学的な議論になりにくいレベルで納得し合うことが難しい場合があるようです¹⁾。本稿で取り上げようとしているのは加成性に対する受けとめ方に関するもので、電気陰性度は加成性を利用した考え方の典型的な例になっているものです。加成性についてはすぐ後で説明します。後から示すように、加成性の成立を前提にすると見通しの良い近似理論が成り立ちますが、量子力学的にこの前提を保証するには原理的な困難を伴います。このことから、加成性成立を前提とする近似理論を受け入れることについて2つの立場が並存することになると考えられます。表面科学は様々な出身分野の研究者によって構成されていると思われますので、研究者による嗜好の違いに関するこのような議論を本誌で取り上げることに意味があるように感じられるのです。

さて加成性ですが、これは集合体の性質を構成粒子個々の性質が加算されたものであるとする考え方で、厳

密には成り立たないことはすぐにはわかりますが²⁾、近似的には成立することが多いので便利な考え方としてよく用いられるものです。電気陰性度はまさにその典型例ですが、例えばイオン半径などもこの考え方の適用例といえるものです。電子の片寄り方にしてもイオン間の距離にしても結合の相手があって初めて意味をなす物理量ですので、個々の元素に固有の値を定義することには本質的な意味はないはずですが。しかしながら、多くの結合についてのデータから個々の元素に平均的な値を割り振ることは可能で、多少のバラ付きは出るものの、典型的な値を決めてしまうことができるわけです。一旦平均的な値を個々の元素に割り付けてしまえば、それらが構成する分子や固体の性質はそれらを加算することによって逆算できるので、あたかも基本的な物理量が定義されたかのごとく見えることになります。集合体全体の性質を構成粒子の性質に還元して表すわけですから現象の理解はかなり容易になり、また広範囲に適用できることにもなりますので、加成性が成立することへの期待は常に存在することになります。

電気陰性度を数値として与える方法には、有名なものとして Pauling の方法³⁾がありますが、この定義はまさに加成性を強く意識した方法になっています。本誌の読者には改めて説明する必要もないとは思いますが、

Pauling の定義では X-Y 結合の結合エネルギーを $D(X-Y)$ 、元素 X の電気陰性度を x_X としたとき、

$$D(A-B) = \{D(A-A) + D(B-B)\} / 2 + 23(x_A - x_B)^2 \quad (1)$$

もしくは、

$$D(A-B) = \{D(A-A) \cdot D(B-B)\}^{1/2} + 30(x_A - x_B)^2 \quad (2)$$

の関係から相対的な電気陰性度が算出されます。これをいろいろな結合について計算し、平均的な値として電気陰性度を決定するわけです。 x_A と x_B の差がその二乗の形で導入されているのは多分に発見的な理由によるものであり、加成性を満足するように値を決めるという方針に基づいて式の形が採用されています。加成性を満足するような関数形が見つけれられたことによって、異なる元素の組み合わせに対する電気陰性度の差どうしを直接比較できるようになっているのです。式 (1) もしくは (2) は経験式であって、量子力学的に導出されるような明確な理論的背景を持ったものではありません。しかし、電気陰性度はいろいろな測定値に対して良い相関を示すことが知られています⁹⁾。中には電子相関まで考慮したかなり精度の高い電子状態計算の結果を電気陰性度と相関付けて議論している論文まであります⁹⁾。また、特許の請求範囲を限定するパラメーターとして電気陰性度が使われている例もしばしば見受けられます。

このように、電気陰性度は元素に固有の基本的物理量としてその地位が確立してしまっているようです。しかしながら、電気陰性度を基にして化学結合に関する現象を考察する際、多少なりとも定量性が期待できるかという点必ずしもそうではありません。例えば、2 原子分子の結合が純粋にイオン結合だとすると結合距離の実測値から双極子モーメントを計算することができますが、この値と実測された双極子モーメントの値を比較することによってこの結合におけるイオン性の寄与率（結合の部分的イオン性）を評価することができると期待されます。こうして見積った結合の部分的イオン性は電気陰性度と非常に高い相関を示しますが、ここでは結合形成に伴って生じる原子分極の効果などは考慮されていません⁹⁾。このような効果を付け加えると、結合の部分的イオン性と電気陰性度との間の相関はそれほど明確ではなくなってしまう⁷⁾。結合形成に伴って電子の存在できる確率密度分布は分子全体に広がってしまいますので、電気陰性度のような概念がそもそも量子力学的には受け入れ易いものではないと言うこともできます。

ちょっと話が飛びますが、現在の分子軌道計算のほとんどで用いられている、分子軌道を原子軌道の 1 次結合で表すいわゆる LCAO 近似も、ここで考察している加成性を前提にした近似法と捉えることができます。原子軌道関数のパラメーターとして元素に固有の値を決めて

おき、それを何らかの法則に基づいて重ね合わせたときにどのような結果が得られるのかを計算しようというわけですから、この意味では同類の考え方であると言うことができるわけです。実際、原子核が存在しないところに中心をもつ基底関数を付加するような計算精度の改善策が取られることがある⁹⁾のは、加成性の破れに対する対策と受け止めることもできます。

水素分子に対しては LCAO 近似を使わずに分子軌道計算を行うことができ、その結果は事実上の厳密解として認められています⁹⁾。この計算方法に対する評価として本稿の話題との関連で興味深いコメント¹⁰⁾がありますので、それを引用するための前置きとして James と Coolidge による水素分子の理論¹¹⁾を簡単に紹介しておきたいと思います。

水素分子を Born-Oppenheimer 近似（すなわち、振動、回転状態と電子状態とを互いに独立なものとする近似）の範囲で考えると、二つの中心を持った軸対称のクーロンポテンシャル場の中にある電子の状態を考察することになります。このような対称性を持った系では、直交座標系の一つである回転円筒座標を考へることにより分子全体に広がった電子の状態を直接的に求めることができます。+1 価の水素分子イオンに対する計算の手続きは、量子力学のテキストに記述されている水素原子の電子状態の求め方と同様のプロセスで行われます¹²⁾。水素分子イオンに対して求められた関数を水素分子の分子軌道としてセルフコンシステントな計算を行えば、LCAO 近似を用いずに水素分子の電子状態が求められることになります。電子間の相互作用は 2 体相関関数と類似の関数を組み込んでおくことによって適切に記述されますので、通常行われているような電子配置間の相互作用を後から計算する必要はありません。

James と Coolidge の方法は、解析力学をきちんと勉強したような人にとっては素直で受け入れやすい方法ではないでしょうか。適用範囲が極めて限定されているという難点がありますが、量子力学の正統的な解析方法のように思われます。しかしながら、このような James と Coolidge の方法に対する評価について、Moore による次のようなコメントがあります¹⁰⁾。James と Coolidge のような「…波動関数は、実際 H_2 分子で起こるのと全く同じような電荷の空間分布を表しているに違いない。しかし関数が非常に複雑なので、その各項を簡単に物理的に解釈することはできない。…結合の理由が明らかになった…が、簡単な概念的なモデルとしての結合自体は消え去り、波動関数の複雑さに生まれ変わったわけである。」また同じテキストの中で、James と Coolidge の波動関数の数学的表現や力学としての意味を認めつつも、化学的

現象を理解するためには不適切なものであるという意味のコメントも記されています。すなわち、多少の不正確さやあいまいさがあっても、簡単な描像が得られることの方が有意義であると主張しているようです。簡単な描像が得られれば我々の自然に対する理解は大いに進むわけですから、正確さが多少犠牲になっていても見通しの良い理論には価値があると思われます。結果が正確であればあるほど良いという考え方もありますが、実際には Moore のような考え方も多くなされており、正確さよりもどのように理解できるかという点に重きを置いた考え方もなされているわけです。ちなみに、Moore のテキストは物理化学の教科書としては標準的といつて良いと思われるもので、専門教育の初期の頃からこのような考え方に馴染んでいる方々も多いと予想されます。

これに対して、当然、James と Coolidge の方法を支持する立場もあり得ます。あいまいさが残された理論では、意識されていない重要な効果が理論の中に埋もれている可能性がありますので、一見見通しが良い整理ができたとしても、何を評価しているのか実のところは良くわからないことになります。このような二つの立場の間の議論はどこまでも平行線をたどるように思われます。もちろん、厳密でありかつ見通しの良い描像が描けるような理論が存在すればこのような問題は生じないはずですが、少なくとも量子力学的に記述されるべき系では、これはあまり期待できることではありません。加成性が成立するためには相互作用が局所的に表現される必要があるはずですが、量子力学系の記述は原理的には非局所的

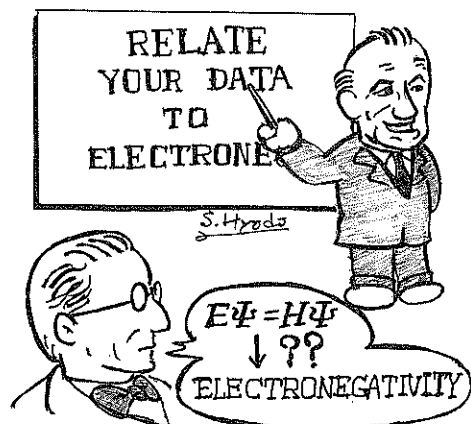


Fig. 1 Electronegativity is practically useful to investigate the role of electron redistribution on many physico-chemical properties related to chemical bond formation. However, the quantum mechanical back up has not been established on this fundamental chemical quantity.

に行われるべき¹³⁾ものですので、加成性成立の理論的根拠はあいまいにならざるを得ません。

電気陰性度の値の定義式を提案した Pauling が、結合の部分的イオン性に対して次のような注意を喚起しています³⁾。「結合している二つの原子の電気陰性度の差…と結合の部分的イオン性との間に信頼できるような関係を見出そうとしても、それは困難である。もともと一つの結合を正常な共有結合と極端なイオン結合とのまざりものとして取扱うのはあらっぽい近似にすぎない。」つまり、あくまでもあらっぽい近似に基づいた概念的な模型として電気陰性度から結合の部分的イオン性を見積る方法を提案しているということです。このような模型にこれ以上の理論的な根拠を与えるような試みについては、上記の引用箇所の直後でかなりはっきりと否定しています。それにもかかわらず、電気陰性度に対する再解釈はその後も続けられてきました。かつてなされた軌道電気陰性度¹⁴⁾の提案はまさに「簡単な概念的な模型」の範囲で定量性を上げるための理論の拡張と考えられます。また、密度汎関数法の枠組みのなかで電気陰性度を再定義し、それを用いて結合の性質を理解しようとする試みも進められています¹⁵⁾。Pauling 自身が否定していたあらっぽい近似に基づいた概念的な模型の精密化が、それでもしぶとく続けられているわけです。電気陰性度は「簡単な概念的な」見通しの良い模型です。そしてなおかつ、様々な実験結果と広範囲に良い相関を示しています。物質の組み合わせを変えた実験結果を整理するためのパラメーターとして、まず第1に検討してみる価値のある量になっているのです。「困ったときには電気陰性度」と、学習参考書に出てきそうな標語を考えても良さそうなくらいです。現状では定義の際に用いられた近似のあらっぽさが目立ってきているわけですが、まだ認識されていない理論の意味付けがあり得ると期待するには十分な理由があると考えられます。本稿の始めに「加成性が成立することへの期待は常に存在する」と記しましたが、それはこのような形で現われているわけです。

本稿では加成性に対する受けとめ方に関する立場について議論したいと冒頭で述べました。表面化しにくい立場の違いを取り上げることにしてしまったので問題提起の時点ではあいまいな表現になっていたと思われますが、ここまで読んで下さった方には多少は問題点が具体的に変わったと期待しています。ここで改めて問題を提起し直すと次のように言い直すことができます。「加成性が成立することを量子力学的に保証することには原理的な困難を伴います。しかしながら加成性の成立を前提とした近似理論は見通しがよく、簡単な概念的な模型を提供してくれます。このような近似理論は確かな保証がな

い段階でも受け入れて良いものですか。」本稿ではこの設問に対して電気陰性度を中心にあれこれと考察を進めてきたわけです。読者の方々のなかには肯定か否定かの結論をためらいなく出せる方もいらっしゃると思います。しかし、もう一方の立場を取る人を素直に納得させるような説明ができるのでしょうか。加成性の成立がどの程度量子力学的に保証できるのが明確になるまでは、どうも結論をお預けにしておいた方が良いでしょう。そうなりますと、当面は二つの正反対の立場が並存することを認める必要があるということが本稿での設問に対する結論になってしまうようです。

さて、とりあえず結論めいたことを書いてしまいましたが、もう少し議論にお付き合い頂きたいと思っています。というのは、加成性が成立することを量子力学的に保証することには原理的な困難を伴うということと、量子力学的な理論の一つである密度汎関数法の枠組みのなかで電気陰性度を再定義することの意味について、まだ具体的な説明を行っていないからです。話の順番としては逆転してしましますが、始めからこれらの話題を取り上げると議論の道筋がややこしくなってしまうので後回しにしてあります。

まず、量子力学系の記述は非局所的に行われるべきものであるという点について言及しておきましょう。排他的に二つの状態をとる2個の量子力学的な粒子からなる系を考えます。例えば合成スピンの値が零になるような、スピン $\pm 1/2$ の値を持つ2粒子系のようなものです。このような系では、2粒子間の距離が事実上無限大に離れていても、片方の粒子の状態が観測によって確定した瞬間に、もう一方の粒子の状態が観測されたのとは異なるもう一方の状態にあったということが(過去に遡って)確定してしまいます¹³⁾。これは非局所的長距離相関と呼ばれる現象ですが、このような現象が現実起こるはずはないと考えた Einstein, Podolsky, Rosen はいわゆる EPR パラドックスを提案し、量子力学の不完全性を主張しました¹⁴⁾。これは、本稿の冒頭で引合に出した量子力学的実在の解釈に対する Bohr と Einstein の論争における重要なトピックスの一つになっている事柄です。Bohr はこのような状況を分離不能性と呼び、一つの体系として捉えるべきこの2粒子系における一方の状態を観測することはもう一方の粒子の状態に必ず影響を与えるものであるとして EPR のパラドックス自体を否定しました¹⁵⁾。これは、複数の粒子によって構成される系の状態を量子力学的に記述する際には、その一部を切り分けて局所的に扱うわけにはいかないことを示しています。このような、量子力学の本質的な構造が影響することによって、加成性を満足させられるように分子系の電

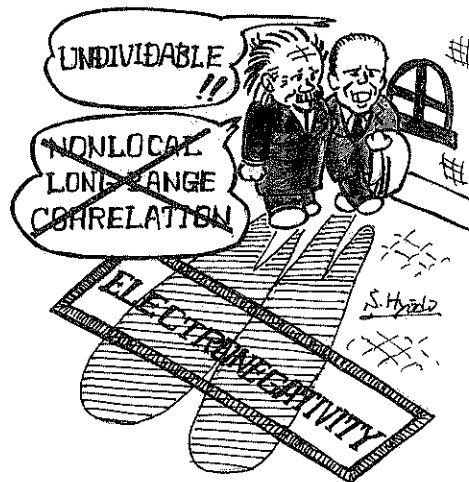


Fig. 2 The shadow of the Bohr-Einstein controversy has been thrown over the electronegativity concept (?!).

子状態を構成元素のパラメーターへ分割してしまうことが排除されているのです。

このような状況に対し、分子系の電子状態を密度汎関数法に基づいて表現することによって、多少様子の異なる整理ができる可能性があります。密度汎関数法は、量子力学系の状態を記述するための理論的な方法の一つですが、状態を記述する基本的な関数として波動関数の代わりに密度分布を表す関数を使います¹⁸⁾。最も素朴な取り扱いには局所密度近似と呼ばれ、通常の量子力学理論では非局所的に表されるべき交換ポテンシャルや相関ポテンシャルを実空間座標上の1点1点における密度の汎関数として局所的に表してしまいます。また、局所密度近似を越えるために非局所性を考慮する場合にも、局所的な密度変化(密度勾配)による補正を施すことによって実績を上げています¹⁹⁾。空間的に離れた点における波動関数の値を頭わに含む形で非局所的なポテンシャルが記述されている限りは、加成性を満足させられるように分子系の電子状態を構成元素のパラメーターへ分割してしまうことは素直には行えません。これに対して、非局所的なポテンシャルを局所密度や局所密度勾配によって記述できるならば加成性を満足するようなパラメーターへの分割を素直に行うことができ、この際に無視された項の意味や大きさを的確に把握することができるようになるはずです。

現状では、密度汎関数法の枠組みの中で電気陰性度 x は次のように書き表されます¹²⁾。

$$-x = \mu = (dE/dN)_{\nu} = \mu_0 + 2\eta_0 \Delta N \quad (3)$$

ここで、 μ は原子の化学ポテンシャルで、 ΔN はこの原子を部分系として捉えたときに外界とやり取りする電子

数の変化量です。ただしこのとき、電子数は整数値でなくとも良いことになります。式 (3) は系のエネルギーを電子数の変化量でテーラー展開して得られるものですが、エネルギーを電子数の変化量で微分するという数学的操作は、密度汎関数法の枠組みの中で素直に行えるものです。式 (3) で η_0 の項があるのはエネルギーをテーラー展開する際に ΔN の 2 次まで考慮したことを意味しますが、このことから電子移動量の熱平衡条件である化学ポテンシャルが一致するまで電子移動が起こるという条件を適用できるようになります。すなわち、分子内におけるすべての結合に対して式 (3) をたて、それらを連立させて解くことにより、すべての結合で熱平衡になる電子移動量を算出することができるようになります。これは、Pauling が否定していた「電気陰性度の差と結合の部分的イオン性との間に信頼できるような関係を見出す」ことに相当します。電荷の変化に伴う静電ポテンシャルの変化などについても同時に考慮することによって、式 (3) に基づく部分電荷の値が第 1 原理計算の結果ときれいに一致することが示されています²⁰⁾。なお、式 (3) は Mulliken による電気陰性度の定義²¹⁾の形式的な拡張と捉えることができます。電気陰性度に対する Pauling の定義は結合形成に伴う電荷の再分散の傾向を元素に固有なパラメーターとして割り付けることによって表す素朴な形のものでした。密度汎関数法の枠内では電荷移動に伴うエネルギー変化を直接書き表すことが素直に行えるために、分割の中身が物理的に捉えやすい形に整理できます。いろいろな物理量を同じ形式で表すことによって、それらと電気陰性度との間の関係に対して従来よりも確かな理論的な考察ができるようになることが期待されます。このような方向での整理が進んでいけば、従来よりも一つ進んだレベルで「困ったときには電気陰性度」という標語が成り立つようになるのではないのでしょうか。

かつて高等学校あたりの数学の勉強では、必ず「別解を探せ」と言われた記憶があります。正解にたどり着くためのアプローチは必ずしも一通りではなく、別解を探すことによって色々な角度から物事を眺められるようになることがあるからだと思います。量子力学の基本問題の一つである非局所性の取り扱いも、密度汎関数法という別解を考えることによって従来とは異なる見方が可能になるかも知れません。密度汎関数法の枠内で電気陰性度を捉え直すことと EPR パラドックスとの関連性についてコメントした論文は、既に 10 年以上前に提出されています²²⁾。

本稿では、良く知られている化学的概念である電気陰性度を主な例として、加成性に対する受けとめ方に関す

る立場について議論してみました。加成性が成立することを従来の量子力学理論によって保証することには原理的な困難を伴います。しかしながら、密度汎関数法の枠組みの中で問題を捉え直すことによって加成性を満足するようなパラメーター分割を素直に行うことができ、この際に無視された項の意味や大きさを的確に把握することができるようになってきていると考えられるのです。このような方向での展開がより一層進んでくれば、「受けとめ方に関する立場」の違いといった科学的な議論ののりにくい問題設定は意味がなくなり、問題を解決するためのアプローチの違いとしてよりの確かな議論を行うことができるようになると思っています。

文献および注

- 1) 例えば、本稿では取り上げませんが、平面波基底のように直交性の良い基底関数を用いた電子状態の記述に馴染んでいる方々から見ると分子軌道計算で使われるような直交性の悪い局在基底を使うことには心理的な抵抗があるようです。
- 2) 化合物の分子量、混合気体の全圧、モル屈折などといった、定義において加成性を前提としているものについては当然厳密に成立します。このような量については、本稿での考察の対象外としています。
- 3) L. Pauling: "The Nature of the Chemical Bond", 3rd ed. (Cornell Univ. Press, Ithaca, 1960); 小泉正夫訳 (共立出版, 1962).
- 4) 文献 3 に整理されています。それ以後の報告では、例えば、A.D. Baker, D. Betteridge, N.R. Kemp and R.E. Kirby: Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. **4**, 90 (1970) などあげられます。
- 5) R. Glaser and G.S.C. Choy: J. Phys. Chem. **95**, 7682 (1991).
- 6) さらに言えば、純粋な共有結合では双極子モーメントの値は零になると仮定されています。ここでの問題はむしろ双極子モーメントの表現の仕方にあるわけですが、相当に粗い表現を取ったときに相関が取れてしまうことの方に注目すべきであると考えられます。
- 7) D.Z. Robinson: J. Chem. Phys. **17**, 1022 (1949).
- 8) B.I. Dunlap and W.N. Mei: J. Chem. Phys. **78**, 4997 (1983).
- 9) L. Pauling and E.B. Wilson: "Introduction to Quantum Mechanics" (McGraw-Hill, 1935) など詳しく紹介されています。
- 10) W.J. Moore: "Physical Chemistry", 4th ed. (Prentice-Hall, New Jersey, 1972); 藤代亮一訳 (東京化学同人, 1974).
- 11) H.M. James and A.S. Coolidge: J. Chem. Phys. **1**, 825 (1933).
- 12) E.A. Hylleraas: Z. Phys. **71**, 739 (1931).
- 13) 例えば、並木美喜雄: "量子力学入門" (岩波書店, 1992) に詳しく解説されています。

- 14) J. Hinze and H.H. Jaffé: J. Am. Chem. Soc. **84**, 540 (1962); J. Hinze, M.A. Whitehead and H.H. Jaffé: J. Am. Chem. Soc. **85**, 184 (1963) など。
- 15) 最近のレビューとして, W. Kohn, A.D. Becke and R. G. Parr: J. Phys. Chem. **100**, 12974 (1996) をあげておきます。
- 16) A. Einstein, B. Podolsky and N. Rosen: Phys. Rev. **47**, 777 (1935).
- 17) N. Bohr: Phys. Rev. **48**, 696 (1935).
- 18) P. Hohenberg and W. Kohn: Phys. Rev. B **136**, 864 (1964).
- 19) A.D. Becke: Phys. Rev. A **38**, 3098 (1988); C. Lee, W. Yang and R.G. Parr: Phys. Rev. B **37**, 785 (1988). 密度勾配による補正の影響を多くの分子について系統的に調べた文献として, 例えば, B.G. Johnson, P.M.W. Gill and J.A. Pople: J. Chem. Phys. **98**, 5612 (1993) などがあげられます。
- 20) W.J. Mortier, S.K. Ghosh and S. Shankar: J. Am. Chem. Soc. **108**, 4315 (1986).
- 21) R.S. Mulliken: J. Chem. Phys. **2**, 782 (1934) ; R.S. Mulliken: J. Chem. Phys. **3**, 573 (1935).
- 22) S. Shankar, M. Levy and R. G. Parr. 文献 20 に未発表の結果として引用されています。