

London 著 量子論と化學的結合

堀場信吉抄譯並に補註

化學的結合力の問題を新しい量子力学の立場から解かんとする試みは理論物理学の面白い問題となつて來た。この事は勿論化學者にとつても極めて注意を要する問題である。昨年(1928)のブンゼン學會は「化學的結合の様式と原子構造」の一般論議が行はれ又ライプチヒ大學に於ては「量子論と化學」と題して Kossel, Hinshelwood, London, Dirac, Fermi, Eucken, Sidgwick の講演があつた。こゝに London の講演を極めて任意に抄譯し又ある處は幾分補註を行ひ又ある處は London の原著より取つて綴つたものが此の紹介である。

講演の終りの二節は都合により省略した。もし本編が著者の眞意を損する處があれば筆者の罪である。

緒 言

化學結合の法則は化學者が澤山の實驗的事實に基礎を置いて歸納的に導いたものであつて化學的には極めて簡単な記號で示す事の出来るものであるが物理學的に考へて見れば實に不可思議のもので目下の原子論の立場から研究の興味をそよめる問題の一つである。原子論の研究に於て最初の興味は個々の原子の構造を研究する事に向けられた。而して各原子間の周期的關係を解決する事であつた。今や吾人は既に得た原子構造の智識からして即ちもし原子が吾人の畫いてゐる構造をもつとせばその原子に力學的法則を用ひて果して化學者が實驗的に得た化學結合の法則を説明し得るや否やの問題を考究せねばならない時期に至つたと思はれる。

(216)

(堀場信吉抄譯並に補註) London 著, 量子論と化學的結合

所謂化學的結合力なるものは極めて特性的の相互作用であつて分子が先づ“活性化”されて始めて化學結合力が発現し原子價の飽和によつて急に消失する性質を有して居るものである。化學結合力はかくの如き性質のものであると解釋を下さなければ實驗上の事實と合はない。

化學反應速度論の研究から吾人は Arrhenius が初めて稱へ出した活性分子の存在を認容せねばならぬ。

此の如き力の發現又は作用は吾人の普通に知つてゐる他の力とは大變趣を異にしてゐる。此の如き力が吾人が在來原子の研究に用ひた法則のみで別に他に新しい自然法則を附加する事なしに説明が出来るか否か。本編に於ては此の問題を新量子力學の立場より近時原子の周期律の解釋に非常な有力なる法則として見出された Pauli³⁾の法則並に電子が旋回運動をしてゐると云ふ Elektroneutrall⁴⁾の考へから解決を與へ様とするのである。

Bohr の理論による化學作用の問題

化學結合には所謂有極及び無極 (heteropolar 及び homöopolar) の兩種があり其の中、有極結合の方は Bohr の原子模型からしてある程度の解決が出来る。此は原子結合を靜電氣力の問題にして Kossel や Lewis の理論の様に見るのであるが其れにしても Bohr の理論を基としての原子相互の作用の説明には尙ほ難點があつて即ち古典的量子論からでは問題の決定的解決が與へられない。

Kossel 及び Lewis の理論の主要の點は八個の電子環が安定であつてその閉されたる原子環の完成をつとめる性質が原子相互の作用の場合にあると假定するのであるが此の如き假定は實驗的事實から歸納したもので Bohr の理論からは誘導する事が出来ない。然し兎も

角も此の様の假定で有極結合の場合は解釋が出来るが所謂無極結合の場合には此を應用する事が出来ない。イオンでなくして中性原子間の作用を考へて見ると靜電氣的に中性であつて化學上の事實が示す様の一定の方向の定つた結合の力線を見出す事が出来ない。たとへ原子間相互のボラリゼーションを考へて van der Waals の力と關係を付け様と試みた處で此は化學の教へる結合力には大變異つたものである。其れから見れば此の様の研究法は根本的に缺陷がある。

新量子論による見方

上述の如く吾人の問題の解決は到底 Bohr の古典的量子論によつて此を解決する事は出来ない。其處で新量子論から此問題を解決する事が出来るか。

新量子力學⁵⁾は既に周知の如く Heisenberg と Schrödinger が各全く異つた立場で建設したもので Schrödinger は de Broglie の考へた物質波の思想を用ひて電子の運動を示す波動式を提出した。此の波動式を數學的に解くことに依つて一般に量子條件は自然に得られる。問題の解決が尚ほ決定的でない處があれば夫は今日の量子力學のなほ不完全の處で其の點は Pauli の法則を用ひて此を補ふ事が出来る。先づ水素原子の無極結合による水素分子の生成から論じる。

二個の水素原子の相互作用^{6) 7)}

Schrödinger 波動力學の立場から二つの水素原子(但し基礎状態にある)の相互作用を調べて見やう。二つの水素原子の核の位置を各々 a , b とし二つの電子を 1, 2, と符號をつけ a, b の距離を R とする。電子と核並に電子間の距離をば r_{a1} , r_{a2} , r_{b1} , r_{b2} , r_{12} であらはず。然る時は波動式は

(218)

(堀場信吉抄譯並に補註) London 著, 量子論と化學的結合

$$(\chi) = \Delta_{12}\chi + \frac{8\pi^2m}{h^2} \left\{ E - \left(\frac{\epsilon^2}{R} + \frac{\epsilon^2}{r_{12}} - \frac{\epsilon^2}{r_{a1}} - \frac{\epsilon^2}{r_{a2}} - \frac{\epsilon^2}{r_{b1}} - \frac{\epsilon^2}{r_{b2}} \right) \right\} \chi = 0 \dots (1)$$

こゝに $\Delta_{12} = \Delta_1 + \Delta_2 = \frac{\delta^2}{\partial x_1^2} + \frac{\delta^2}{\partial y_1^2} + \frac{\delta^2}{\partial z_1^2} + \frac{\delta^2}{\partial x_2^2} + \frac{\delta^2}{\partial y_2^2} + \frac{\delta^2}{\partial z_2^2}$ なるオペレーションを示す。これは二電子の空間の波動であつてポテンシャル V を上式の如く置いたのは假定に過ぎない。問題は數學的に(1)を解いて其の特有函數を知ればよい事となる。偖て1の電子が a にある時及び b にある時の特有函數は簡單なる水素原子の場合であつて各々

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{r_{a1}}{a_0}}, \quad \varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{r_{b1}}{a_0}} \dots (2)$$

こゝに a_0 は水素の Bohr 原子に於ける 1_1 軌道の半径を示す。同様にして2の電子が a 及び b 核にある際は

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{r_{a2}}{a_0}}, \quad \varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{r_{b2}}{a_0}} \dots (3)$$

である。

今二つの水素原子を一所に考へて一つの系と見て但しその水素原子間に何等作用を考へない時その系の特有函數としては二つの場合がある即ち

$$\psi_1 \varphi_2 \dots (4)$$

$$\psi_2 \varphi_1 \dots (4')$$

そのエネルギーは $2E_0$ (E_0 は一水素原子の基礎状態のエネルギー) でありその固有振動は $\frac{2E_0}{h}$ で示される。

然し今二水素原子の相互作用即ち Koppelung を考へる時(1)の解は數學的に (Störungsproblem として) 解く時二つの主振動

$$(\psi_1\varphi_2 + \psi_2\varphi_1)e^{-\frac{2\pi i}{h}E_0t} \dots (5)$$

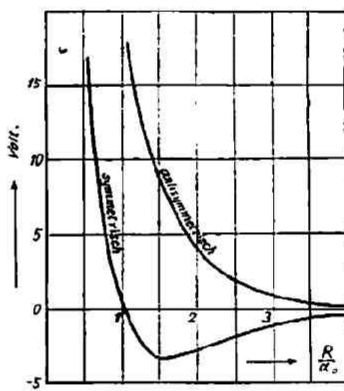
$$(\psi_1\varphi_2 - \psi_2\varphi_1)e^{-\frac{5\pi i}{h}E_0t} \dots\dots\dots (5')$$

の Superposition で示される。(5) 及び (5') は各々對稱、否對稱(函數の否對稱は變數を取りかへる時符號が變る)の振動を表はして居り E_1, E_0 は Störungsenergie であつて $\frac{1}{h}E_1, \frac{1}{h}E_0$ は二つの水素原子の Koppelung に依る共鳴失調 (Resonanzstimmung) の振動數である。此の Koppelung は勿論 a, b の距離 R に關するもので $R \rightarrow \infty$ になれば E_1, E_0 は無くなる。

此の (5) (5') の振動の Superposition で云ふは統計學的 (Statistisch) の意味のもので (5) と (5') が同時に存在する Superposition でないから兩振動共に各自獨立の意義があつてたゞ兩者が統計的に關係してゐるのである。

今近似的計算で兩振動のエネルギー E_1, E_0 を R なる核の距離の函數として示すと第一圖の様になつて大變面白い結果が得られる。圖で見られる様に對稱振動の場合は E_0 は一つの極少點を有してゐて其の値は $R=0.80\text{\AA}$, $E=3.2\text{volt}$

これは水素分子の核の距離 ($R=0.76\text{\AA}$) 解離エネルギー (4.3 volt) に近い即ち對稱振動の場合は水素原子が相引き合ひ無極の結合をする事を示してゐる。此に反して否對稱振動の場合は兩原子は常に相反撥して結合をする事が無い。



第一圖

Pauli の法則並に電子旋回

量子力學より誘導した結果は決定的のもので無くてはならないのに水素原子結合の場合は上述の如く二つの場合に出て来る。今日の

量子力學の數式的表現ではこの不徹底がある。今只二個の電子の問題を取り扱つてゐるのに此の決定が出て来るから多數の電子の場合には尚ほ複雑になる。然しこれは兩電子を全く同様のものとして只 1, 2 の電子が二つの核に分配の相異をのみ考へて居るからである。

今此の困難の除去に先づ Pauli の法則を用ひやふ。Pauli の法則によれば完全に相等しい粒子(電子)が Schrödinger の振動に於て全く同様に關係する言ひ換へると其の坐標が全く對稱であると云ふ場合は存在し得ないと云ひ得る。かくの如く Pauli の法則を此の場合に用ひる事は即ち波動式を一度解いた後に澤山出て來た可能性のものを再び Pauli の法則で撰擇すると云ふ様な方法は勿論今日の量子力學的方法の不完全の處を示すものであるが。Pauli の法則は周期率に用ひて實に明快な解決を與へた法則であるから全原子學に正しいものとして認容してよいと思はれる。

原子内の電子の量子數はスペクトラムの實驗的事實から主副量子數及び内磁氣量子數の四種の量子數に分けられてゐる。Pauli の法則は一原子の内て二つの電子が決してこの四種の量子數を全く一致しては存在し得ないと述べたので此の考へから Z_m なる原子内電子環の電子の極大數は副量子數 l と次の様な簡單な關係を得た

$$Z_m = 4l + 2$$

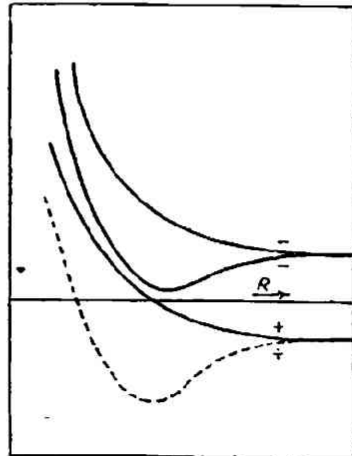
此の關係から原子内の電子環の電子數が數式的に定つて在來 Bohr Stoner の經驗的事實に基いた原子内の電子排列に數式的の根據を與へた。

偕て Pauli の法則を水素原子の相互作用の場合にあて簇めると丁度否對稱の場合は兩原子が相反撥する事となつて無極化合の可能と見られる場合は對稱で Pauli の法則からして此が不可能の場合とな

り化學上の事實と相反する事になる。これは何によるかと考へて見るに全く二つの原子の電子を同様としてゐるからで若し電子の特有の回轉運動を考へその旋回のパクトルが磁氣方向に並行と反並行であるとする時 Schrödinger の振動が對稱でも電子の旋回が否對稱の時は存在が可能となり無極結合が許される事となる。即ち二つの電子の旋回の方法が並行か反並行かで Schrödinger の振動が否對稱か對稱かに定まり二つの原子が相反接するか又結合するかと云ふ事になり問題は決定的に定まる。此を多數の粒子の場合に應用する時電子旋回はたゞ二様の異なる方法があるのみであるから旋回の否對稱の一対の電子のみが對稱の振動函數を持つ事が出来る事となる。

化學原子價の飽和と其の活性化の機構

異つた原子の化學的結合に入るに先だつてまづ水素の三原子から H_3 なる分子の成立が可能であるが否かを見様と思ふ。A, B 及び C なる三つの水素原子がある時先づ A と B とが分子距離に置かれた時 Koppelung のエネルギーを C なる原子の距離の函數として調べて見様ふ。A, B の重心點から任意の方向に於ける C なる原子の距離 R に就てエネルギーの曲線を記載する。勿論このエネルギーは方向に關するものであるが定性的曲線の形は第二圖によつて示される。+ の記號を付したのは A, B が互に結合してゐる場合で(第一圖の E_0 の場合) - の記號を付したのは AB が互に反撥してゐる場合(第一圖の E_a の場合)である。上か

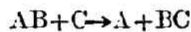


第二圖

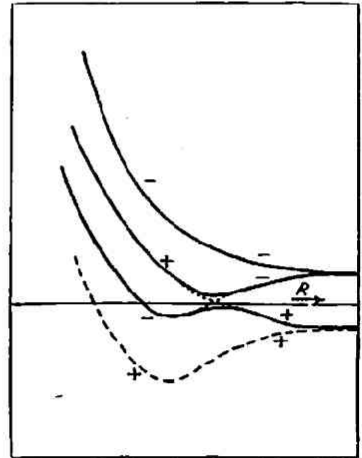
(222) (堀場信吉抄譯並に補註) London 著, 量子論と化學的結合

ら第一の曲線は A, B が互に相反接してゐる處に C が同様に相反接する時で見ても粒子が否對稱の場合である。上から第二の曲線は A, B が相反接してゐて C が相引かれる場合である。A, B の何れの原子に C が引かれるかと云ふ事は圖から解らないたゞ機會の問題である。此の際二つの電子振動が對稱である。第三の曲線では A, B が引合つて分子を形づくつてゐる。そこで C は相反接する(二つの電子に就て振動は對稱)最後の曲線斷線で示したものは凡て三つの電子に就て振動が對稱の場合で此れは Pauli の法則からして存在し得ない場合である。最後の場合のみが H_3 を作る可能性のものであるから従つて H_3 なる分子は存在し得ない。

次に化學上興味のあるは A, B, C が同一の原子でない時である。今 AB なる分子の生成に作用する共鳴効果がもし BC の場合より少なる時は



なる反應の起る可能性がある。此の際の相互作用の曲線も全く第二圖と同形であつて第三圖に示した。+, - は前圖と同様の意味を有し斷線の場合は Pauli の法則から成立しない場合である。第三圖に於て AB が分子を作り得るはたゞ上より 3 番目の曲線の場合であつて AB の分子から C の距離の遠い場合は相反接するがある點に達する時は引き



第三圖

合ふ様になる。此の點に達するや否や AB の結合が弛んで BC の分子が出来て A が飛び去る。勿論 AB の共鳴効果が BC のそれより少

ないと假定した場合である。此の場合反應は常に一方の方向にすゝむ反對の方向に進める爲めには分子内の原子の距離を引き離して其の共鳴相互作用を適當に降下せねばならない。一體分子内の原子は直接に切り離す事が出来ない。原子核振動を興奮せしめて核の平均距離を増大させ始めて分子が他の原子に作用する様になる。

既に述べた如く化學反應の速度の研究から Arrhenius 假説の如く反應にあづかるものは先づ活性化せねばならない。此の不可思議なる活性化と云ふ事は主として振動のエネルギーを供給することであつて核が適當の距離になれば其處で反應は進行するのである。

化學原子價⁸³⁾

任意の原子の相互の量子力學的作用に就ては Schrödinger の振動の對稱性を研究せねばならないので此れは群論の問題であつて此處に詳細に立ち入る事が出来ない。然しその研究結果及び今迄に述べた處のアナロジーから次の様に考へる事が出来る。

原子内の電子は相互に對稱的に二個對をなして結合してゐる(二個の電子旋回は相反してゐる)。對をなして結合して居らない残りの電子は他の原子の電子(對をなして居らない残りの電子)と對稱的に對をなして結合する事が出来る(勿論此の際も電子旋回は相反して居らねばならぬ)。この残りの電子が化學の所謂原子價電子である。

原子價電子の數を n とせば $n+1=M$ はスペクトラムの Multiplizität (Singulett, Duplett, Triplett 等) の數を示してゐる。

此の如き考へが化學の原子價と一致するや調べて見様ふ。

先づハロゲン元素に就て見る。此の場合 7 個の電子が同一の主量子數を有してゐる。 l を副量子數とし m_l^* を磁氣量子數の一つとせ

* Pauli による m_l は $-l > m_l > l$

こゝに磁氣量子數 $m = m_l + m_s$, $m_s = \pm \frac{1}{2}$ Handb. d. Phys. XXIII. S 278 参照

(224)

(堀場信早抄譯並に補註) London 著, 量子論と化學的結合

ば其の配列の種類は

量子数 l m_l	0	1			2					原子價
	0	-1	0	+1	-2	-1	0	+1	+2	
電子数	2	2	2	1						1 價
	2	2	1	2						
	2	1	2	2						
	2	2	1	1	1					3 價
	2	1	1	1	1	1				5 價
	1	1	1	1	1	1	1	1		7 價

此の表から明かなる如くハロゲンは 1, 3, 5, 7 價の原子價を持つ事が出来る。但し弗素は主量子数が 2 であるから $l=2$ の場合はあり得ない故に一價のみである。尚ほハロゲン元素が 2, 4, 6 の原子價を持つ事は無いわけである。

酸素属元素に就ては外側の六個の電子の配列は下の様になる。

l m_l	0	1			2					原子價	Multiplizität
	0	-1	0	+1	-2	-1	0	+1	+2		
電子数	2	2	2							0	Singulett
	2	2	1	1						2	Triplett
	2	1	1	1	1					4	Quintett
	1	1	1	1	1	1				6	Septett

此の元素の基本頂は Triplett で原子價は 2, 4, 6 である。但し酸素は主量子数が 2 以上は無いから $l=2$ の場合はなく 2 價のみである。然し S, Se, Te, は 2, 4, 6 價が存在する。

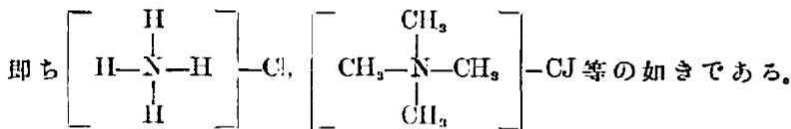
次に窒素属に就て外側の 5 個の電子の配列は

—(紹介)—

l	0	1			2					原子價	Multiplizität
m_l	0	-1	0	+1	-2	-1	0	+1	+2		
電子數	2	2	1							1	Duplett
	2	1	1	1						3	Quartett
	1	1	1	1	1					5	Sextett

此の元素の基本項は Quartett で原子價は 3 又は 5 である。前述と同様窒素は 3 價のみであるべきである。實際 4 價と考へられる窒素が存在するが其の場合は常に 4 イオン化合物であつて其の電子の配列は次の様である。

l	0	1		
m_l	0	-1	0	+1
	1	1	1	1



但し此の様の解釋では硝酸硝酸鹽の原子價配列は不明である。

炭素屬に就ては

l	0	1			原子價
m_l	0	-1	0	+1	
電子數	2	1			0
	2	1	1		2
	1	1	1	1	4

上表から炭素屬は 2, 4 價である事が明かである。故に CO の如き不飽和の化合物と見る必要は無い。4 價の炭素はその電子の配列が

(226)

(堀場信吉抄譯並に補註) London 著, 量子論と化學的結合

ネオンに類似してゐる。但しネオンでは電子が二つづゝ對をなして居るが炭素の場合は一個づゝである。此の事から考へて炭素は安定な無極化合物をつくるがイオン化合は不安定である事が解る。

上述の解説で今迄不明であつた無極結合の理論が明かになつたと思はれる。

上述の London の理論は尙ほ不完全であるが今迄 Lewis の稱へた化學結合には二個の電子が對をなして結合する事が重要であると述べた事に就て理論的の意義を與へた點に極めて興味があると思ふ然し硝酸鹽の原子價の説明が出来ないことなどから見て(これは London の考へて居らない坐標原子價の問題から解けるのでは無いかと思はれるが)尙ほ考へればならぬ問題が多く残されてゐると思はれる。

文 獻

- 1) Quabtentheorie u. Chemie. Leipzig 1928
- 2) 同上 p 59—84.
- 3) W. pauli, Zeit.f. f. phys. 31, 765, (1925)
- 4) S. Goudsmit u. G.E. Uhleebeck, Natuiss. 13, 953 (1925)
- 5) 田村, 本誌 2 卷 1 (1928)
- 6) W. Heitler u. F. London, Zeit. f. Phys.s., 44 455, (1927)
- 7) 杉浦. Ibid. 45. 484, (1927)
- 8) P. London, Ibid., 46. 455 (1928), 50, 24 (1928)

尙最近の Kellamunu u. London, Zeit Phys. Chem. (B) 2, 207 (1929) 作用球に就ての研究がある。