

化学現象の解析に“エネルギー”ではなく“力”を用いるべきではないかー 1 (原因と結果)

化学ではエネルギーは頻繁に参照される値です。エネルギー値は系の安定性や反応の定量的評価に用いられます。それに対し“力”の概念はほとんど用いられません。ここで、エネルギーに比べて、力からは多くの情報が得られることを指摘し、化学現象の解析に力を用いることの有効性を解説します。まず、原因と結果を中心に考察します。

原因と結果

時間的に変化のない系は定常状態にあるといえます。たとえば、通常の分子は定常状態にあります。非定常状態にある系が定常状態に至る過程では、何らかの原因によって系に定常状態に向き合う力がはたらきます。これは、定常状態は系に力が働いた結果であるということを示します。少し具体的に説明しましょう。エタンの定常状態の C-C 結合は $1.522(\pm 0.002)\text{\AA}$ です。この距離を r_0 としましょう。いま、結合距離が 1.6\AA に引き伸ばされた状態のエタンがあったとしましょう。これは非定常状態ですので、結合距離が r_0 になるような力が両方の炭素原子に働きます。その力を発生させる要因が系を定常状態に仕向ける原因となります。この力の積算がエネルギーであり、“エネルギー”は“結果”のみを示しているのです。

1. エネルギーは系全体に関する量である

エネルギーはスカラー量です。スカラー量はベクトル量のような構成成分がありませんので系全体の特定の状態に与えられる量です。したがって、系のエネルギーは系の部分に分割できる量ではありません。“結合エネルギーは結合に与えられるエネルギーではないか？”と反論される御仁もおられるかと思われます。実際、理論化学者で、分子軌道法の計算で得られた分子全体のエネルギーを原子や原子間に割り振り議論をしている場合が見受けられますが、これは明らかな間違いです。化学で、C-C の結合エネルギーはいくらいくらというような表現が用いられるので混乱が起っています。A-B 結合エネルギーとは、系 (A-B) と系 (A + B) のエネルギー差のことを言っている (A, B は原子または原子団) ので、決して系 (A-B) の A と B の結合のエネルギーではありません。エタン分子を例に具体的に説明しましょう。

エタンは最安定状態では図 1-A に示す構造を持ちます。C-C 結合が解離して 2 つのメチルラジカルが生成します。その最安定構造は平面です (図 1-B)。結合の解離は、2 つのメチル基のピラミダル構造を維持したものではなく、解離にともないその構造は大きく変化し、最終的には平面構造となります。結合エネルギーにはこの構造変化のエネルギーまで含まれます。結合エネルギーは、標準状態での 2 つの B の自由エネルギーと A の自由エネルギーの差です。エンタルピー、エントロピーを考慮しない場合は結合解離エネルギー

で、B の全エネルギーの 2 倍から A の全エネルギーを引いたものに相当します。いずれにしても A の状態では解離後のメチル基の構造変化は反映できません。

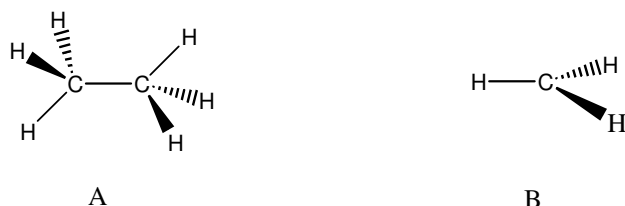


図 1. エタンとメチルラジカルの幾何構造

2. エネルギーは結果の量である

標記概念は非常に重要ですので、単純な例を用いて“エネルギーは力が系に及ぼした結果である”ことを再確認しましょう。質量 m の物体を高さ h まで持ち上げる場合を考えましょう。重力の加速度を g としますと、持ち上げるときその物体に働く力 (F) は mg です ($F=mg$)。 h の高さに持ち上げると、その物体に作用する力は mg ($=F$) であり、 h の高さに持ち上げられた物体は $mgh(=Fh)$ の位置エネルギーを持つこととなります¹ (仕事 (物体に与えたエネルギー) は物体に作用した力×距離)。これは、物体 (m) に力を作用させた結果現れたものです。

水素原子は $-2,620\text{kJ/mol}$ のエネルギーを持ちます。負の符号は系外にそれだけのエネルギーを放出したことを意味します。基準は何かというと、陽子と電子が完全に分離した状態 (陽子と電子間の距離が ∞) のエネルギーを 0 とします。

2つの電荷 Q_1 と Q_2 が距離 r だけ離れてあるとしますクーロン力は次の式で与えられます。

$$F(r) = k \frac{Q_1 Q_2}{r^2}$$

$$k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \quad \epsilon_0 = 8.8537 \times 10^{-12} \text{C}^2 \text{N}^{-1} \text{m}^{-2}$$

ここで、 ϵ_0 は真空の誘電率とよばれる定数です²。

無限遠に離れている電子と陽子が近づきそれらの距離が s (0.529\AA) の水素原子となる場合のエネルギー (V) は、力は距離 r に依存するので、

$$V = \left[k \frac{Q_1 Q_2}{r} \right]_{\infty}^s = k \frac{Q_1 Q_2}{s} \quad \left(V(r) = k \frac{Q_1 Q_2}{r} \right) \quad 1$$

で与えられます。

1 座標(この場合、 h)を与えられて決まるエネルギーを位置エネルギー(ポテンシャルエネルギー)といいます。

2 cgs 単位系では、 $k=1$ です。 $1/(4\pi\epsilon_0)$ は MKSA 単位系で表すため導入された定数です。

水素原子の原子核と電子の平均距離は約 0.53 \AA です。水素原子の位置エネルギー (V) は、

$$V = k \frac{Q_1 Q_2}{r} = \frac{1}{4 \times 3.14 \times 8.85 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}} \frac{-1.6 \times 10^{-19} \text{ C} \times 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}}{0.53 \times 10^{-10} \text{ m}} \\ = -4.35 \times 10^{-18} \text{ N} \cdot \text{m} (\equiv \text{J}) \quad 2$$

となります。1モルあたりに換算すると、 $-2.62 \times 10^6 \text{ J}$ あるいは -2620 kJ です。負の符号はその量だけ、外界（水素原子の外）に仕事をした（あるいはエネルギーを放出した）ことを示します。つまり、電子が陽子から無限遠離れた状態から 0.53 \AA に近づくとこの“陽子と電子”の系は2式に示された量のエネルギーを系の外に放出するのです³。言い換えれば、陽子と電子の電荷が陽子と電子の系に負の仕事をしたということになります。

2つの例に見るように、エネルギーとは系に力を作用した結果の量です。これは複雑な分子においてもまったく同じです。分子のエネルギーは、構成するすべての原子の電子と原子核とがバラバラになった系に力（この場合負の力（引力）が働き分子状態となるまで系外に放出されたエネルギーです。つまり、エネルギーは結果であり、原因ではありません。

3. 力はエネルギーを与える原因である

このタイトルは物理では当然の概念ですが、化学ではその重要性があまり認識されていません。“化学現象の解明は現象の原因を求めることである”ことには異論はないでしょう。結果のみを眺めているのでは原因はわかりません。原因は系に働く力を調べることで明らかになります。化学ではエネルギーが重視されてきました。力はほとんど顧みられてこなかったことは非常に不思議なことです。

力は、エネルギーを座標で偏微分したものに相当します。直交座標系を用いて分子について説明します。系のエネルギーは分子を構成する原子核の座標の関数、 $E(x_i, y_i, z_i)$ で与えられます。 x_i, y_i, z_i は原子核 i の座標です。原子核 i の位置について、エネルギーを微分します。それぞれの座標について微分（偏微分）するので、次の3つの式が得られます。

$$F_x^i = \frac{\partial E}{\partial x_i}, \quad F_y^i = \frac{\partial E}{\partial y_i}, \quad F_z^i = \frac{\partial E}{\partial z_i}, \quad 3$$

力は座標成分を持つベクトル量であることがわかります。つまり力は方向があるという当たり前のことですが、“方向”が化学現象の原因の解明の重要な要因です。

提言：化学現象の解析には力を用いる

ベンゼンは、他の不飽和炭化水素と比べると非常に安定な物質で、ベンゼンに関するエネ

3 余談ですが、放出するエネルギーを受け取る媒体がない場合は、電子は陽子に近づけません（発生する位置エネルギーがすべて運動エネルギーとなり電子の運動がはげしくなるため）。宇宙空間では物質の濃度が非常に希薄なため原子核と電子が結合せず、分離した状態（プラズマ）となっています。

ルギーの詳細な観測結果や計算結果が得られています。他の不飽和炭化水素と比べてベンゼンは熱力学的に安定であるということは明らかです。しかしエネルギー値を眺めているだけでは“なぜ安定であるか”という理由まではわかりません。

原因説明の具体例を一つ上げましょう。ベンゼンは正 6 角形 (D_{6h}) の構造を有します。正 6 角形の構造である原因を調べる場合は、構造を変形させたベンゼン (たとえば D_{3h} 構造) にした非定常状態について炭素原子の力の成分を解析するのです。

分子の全エネルギーは、電子の運動エネルギー (T)、1 電子ポテンシャルエネルギー (V_{Ne})、2 電子ポテンシャルエネルギー (V_{ee})、原子核間反発エネルギー (V_{NN}) に分割することができます (系の部分空間への分割ではないのでこれは可能)。これらの原子核の位置について偏微分を取れば、それらのエネルギーの元なる力が得られます。それらを調べることでベンゼンが正 6 角形となり理由が根本的にわかるというものです。

化学現象の解析に力を用いることで、化学の理論に大いなる進展をもたらすと思われま。次回は、分子軌道理論を用いて力を算出する方法を解説します。