



力の立場から見た化学現象 (1)

— 静電力理論とその分子構造への応用 —

中 辻 博*

第1回 (本号)

1. はじめに
2. 静電定理
3. Berlin の研究
4. 静電力理論
 - 4-1 静電力理論の基本的な概念
 - 4-2 AD, EC, GC force の相対的重要性
 - 4-3 AD force, EC force に対する影響
 - 4-3-1 AD force に対する中心原子効果
 - 4-3-2 AD force に対する中心対称効果
 - 4-3-3 AD force に対する置換基の誘起効果
 - 4-3-4 EC force に対する置換基の誘起効果
 - 4-3-5 AD force, EC force に対する軌道重なる効果
 - 4-4 電子状態の変化
5. おわりに

第2回 (次号)

1. はじめに
2. エネルギー的な観点にたつ分子構造の一般理論
 - 2-1 Walsh の軌道相関図法
 - 2-2 価電子対反発理論 (VSEPR 理論)
 - 2-3 二次ヤーン・テラー理論 (SOJT 理論)
3. 静電力理論の分子構造への応用
 - 3-1 静電力理論の考え方と半経験的な一般則
 - 3-2 AH_3 型分子の構造
 - 3-3 XAY 型分子の構造
 - 3-4 アルカリ土類金属のジハロゲン化物の構造
 - 3-5 軌道追従, 軌道先行現象と内部回転の力
 - 3-6 一重結合のまわりの内部回転
 - 3-7 H_2 , ABH 型分子の構造
4. おわりに

1. はじめに

化学の対象は一見したところ非常に複雑であり多様である。その中には数えきれないほど多くの分子があり、しかもそれらが光などによって励起し、互いに相互作用をし、あるいは反応する。理論化学者の一つの重要な任務は、基本的な物理的洞察をもとに、これら多様な化学現象の本質を把握することであり、そしてそれを容易にする考え方 (概念) を提供することであるといえる。本稿ではこのような立場から筆者が最近提出してきた静電力理論 [Electrostatic Force (ESF) Theory] を中心に紹介し、そしてそれをおもに分子構造の理解と予測に応用する。

分子構造、分子振動の力の定数、化学反応などの現象は、分子あるいは相互作用をしている分子系の各構成原

子核の相対的位置およびその変化を含む問題である。このような問題の伝統的な取り扱い、系のポテンシャル曲面を描くという方法に代表される「エネルギー」的な観点に立つものであった。しかしながらこれらの問題は、系の構成原子核に働く「力」という観点からとらえることもできる。これらの力を与える量子力学的な方法はいくつかあるが^{1,2)}、そのうち、Hellmann と Feynman による静電定理 [次節式(8)]³⁾ が最もよく使われている。あとで説明するように、Berlin⁴⁾はこの定理をもとに分子の構成原子核の作る場を結合的な binding 領域と反結合的な antibinding 領域に分けると非常に直観的な報告をしている。Bader と Jones⁵⁾は化学結合をこの静電定理の立場からとらえることの有利さを強調し、さまざまな応用を発表している。また最近は、かなりすぐれた波動関数を用いて原子核に働く力を算出し、化学結合⁶⁾、分子の内部回転障壁⁷⁾、分子間力⁸⁾などの問題を

*NAKATSUJI Hiroshi 京都大学助手 (工学部) 工博

この観点から定量的に理解しようという試みもなされている。他方, Parrらは静電定量の積分型にあたる integral Hellmann-Feynman 定理を導き⁹⁾, 上と同様の問題に広範に応用しているが¹⁰⁾, その物理的意味は互いに似通っている。

以下では, まず, 静電理論の概念的基礎である静電定理 (Hellmann-Feynman 定理) を導き, その物理的な意味の説明もかねて, Berlin の研究⁴⁾ を紹介する。次に, 本論である静電理論の説明にはいり, まず, その中で基本的な役割を果たす直観的な力の概念を導く。次に, これらの基本的な力の相対的重要性を調べ, これらの力に影響を及ぼす種々の重要な効果について整理し, その適用範囲を広げる。電子励起, イオン化など電子状態の変化に伴う力の変化についても論じる。以上, 本号においてまとめられた理論を基礎にして, 次号では, これら静電理論の考え方が, 基底状態および励起状態にある分子の分子構造の理解と予測にどのように応用されるかについて論じる。また, この理論の立場に立つことによって新たに見いだされた分子構造の半経験的な規則, 原子核位置の変化に伴う電子分布の変化に関する興味ある現象などについてもふれる予定である。分子構造の他の一般理論, たとえば Walsh 則¹¹⁾, Gillespie らによる価電子対反発理論 [Valence-Shell Electron-Pair Repulsion (VSEPR) Theory]¹²⁾, Pearson らによる二次ヤーン・テラー理論 [Second-Order Jahn-Teller (SOJT) Theory]¹³⁻¹⁵⁾ などの紹介と, 静電理論との比較も次号でふれる予定である。化学反応についても, この理論の興味ある応用が可能であるが, それについては, 紙数の関係で適当な箇所であらうととどめる。

2. 静電定理

まず, 静電定理の導出を行なう。どの量子化学の教科書にも出ているように^{3, 9, 10)}, 静電定理の導出は次のように非常に簡単である。

原子核の運動と電子の運動との独立性を仮定する Born-Oppenheimer 近似^{16, 17)} を用いると, 系の電子波動関数 ψ は, 次の Schrödinger 方程式を満足する。

$$\mathcal{H}\psi = W\psi \quad (1)$$

ここに, W は系のエネルギーであり (原子核の運動からくるエネルギーは含まない), \mathcal{H} は次式で表わされるハミルトニアンである。以下, 原子単位 (atomic unit) を用いる。

$$\mathcal{H} = \sum_{\nu} \left(-1/2\nabla_{\nu}^2 - \sum_{\lambda} \sum_{\mu} Z_{\lambda} Z_{\mu} / r_{\lambda\mu} \right) + \sum_{\mu > \nu} 1/r_{\mu\nu} + \sum_{A > B} Z_A Z_B / R_{AB} \quad (2)$$

Z_A は核 A の荷電, $r_{\lambda\nu}$, r_{AB} はそれぞれ核 A と電子 ν , および核 A と核 B の間の距離である。式(1)の左から ψ^* をかけて, すべての電子座標について積分すると,

$$W = \langle \psi | \mathcal{H} | \psi \rangle \quad (3)$$

が得られる。式(3)を原子核 A の座標 R_A で微分し, 符号を変えると, 核 A に働く力 F_A が得られる。

$$F_A = -\partial W / \partial R_A = - \left\{ \langle \psi | \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial R_A} | \psi \rangle + \left\langle \frac{\partial \psi}{\partial R_A} | \mathcal{H} | \psi \right\rangle + \left\langle \psi | \mathcal{H} | \frac{\partial \psi}{\partial R_A} \right\rangle \right\} \quad (4)$$

ここで, \mathcal{H} が実のエルミト演算子であることを考慮して式(1)を用いると, 式(4)の第 2 項, 第 3 項は,

$$\left\langle \frac{\partial \psi}{\partial R_A} | \mathcal{H} | \psi \right\rangle + \left\langle \psi | \mathcal{H} | \frac{\partial \psi}{\partial R_A} \right\rangle = W \frac{\partial}{\partial R_A} \langle \psi | \psi \rangle = W \frac{\partial}{\partial R_A} 1 = 0 \quad (5)$$

となる。したがって, F_A は簡単に

$$F_A = - \langle \psi | \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial R_A} | \psi \rangle \quad (6)$$

となる。この式(6)が静電定理 (Hellmann-Feynman 定理) である。式(6)は次式で定義される 1 次の密度行列¹⁸⁾

$$\rho(r_1) = N \int \psi^*(x_1, x_2, \dots, x_N) \times \psi(x_1, x_2, \dots, x_N) ds_1 dx_2 \dots dx_N \quad (7)$$

を用いると, 次のように書ける。

$$F_A = Z_A \left(\int \rho(r_1) r_{A1} / r_{A1}^3 dr_1 - \sum_{B (\neq A)} Z_B R_{AB} / R_{AB}^3 \right) \quad (8)$$

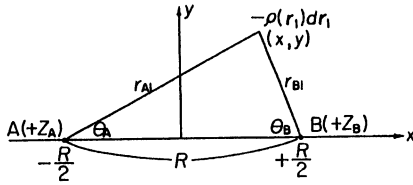
式(8)が以下で用いる基礎式である。式(7), (8)において, r_{A1} , R_{AB} はそれぞれ核 A から電子 1 への, および核 A から核 B への位置ベクトルである。 s_1 は電子 1 のスピン座標を, x_N は電子 N のスピン座標と空間座標を同時に表わしており, N は系の電子数である。したがって, $\rho(r_1)$ は座標 r_1 における電子の密度 (density) を示している。上の導出では, ψ は正確な波動関数であると仮定したが, 実は, 式(8)の静電定理が成立するのは, 正確な波動関数, Hartree-Fock 波動関数など, Hall¹⁹⁾ のいう "stable" な波動関数に限られていて²⁾, 多くの近似波動関数には成立しない*。その場合には, 式(8)から計算される力の正しさは, 電子雲 $\rho(r_1)$ の正しさに依存する。

* たとえば電子状態の計算によく用いられる LCAO-MO 近似 (原子核に固定した原子軌道の一次結合で分子軌道を表わす近似) を用いると, 静電定理は成立しなくなる²⁾。この場合, たとえば, 原子軌道の中心と原子核の位置をずらし, そのずれを変分パラメーターとして変分すれば (floating orbital), 静電定理は満たされる²⁾。

式(8)は Born-Oppenheimer 近似のみを仮定しており、その意味で、十分に厳密な量子力学の帰結である。さらに重要な式(8)の特徴は、それが物理的に単純に描像の描きやすい式であるという点である。すなわち、第1項は注目している原子核Aと電子雲 $\rho(r_i)dr_i$ との静電引力を表わし、第2項は原子核Aと他の原子核との静電斥力を表わしている。いかえれば、何か適当な量子力学的方法によって、いったん $\rho(r_i)$ が得られれば、力はこれから古典的な描像で得られるということである。この物理的な単純性を利用して、Berlin は、二原子分子について次に紹介するような興味深い研究を行なった⁴⁾。

3. Berlin の研究

いま二原子分子を考え、下図のように座標をとる。す



ると、核間距離 R の変化に伴う力 F は、式(8)より、

$$F = Z_A Z_B / R^2 - \frac{1}{2} \int f \rho(r_i) dr_i \quad (9)$$

$$f = (Z_A / r_{A1}^2) \cos \theta_A + (Z_B / r_{B1}^2) \cos \theta_B \quad (10)$$

と書ける。ここで F は R が伸びる方向を正にとってある。式(9)について $\rho(r_i)$ は常に正であるから、式(9)の積分を次のように $f > 0$ の領域と $f < 0$ の領域に分けると、

$$F = Z_A Z_B / R^2 - \frac{1}{2} \int_{f>0} f \rho(r_i) dr_i - \frac{1}{2} \int_{f<0} f \rho(r_i) dr_i \quad (11)$$

$f > 0$ の領域の電子雲 $\rho(r_i)$ は、二つの原子核を結合 (bind) する方向に作用し、 $f < 0$ の領域の電子雲は、式(11)の第1項に加えて更に原子核を引き離す方向に作用する。この意味で空間を二つに分けることができ、 $f > 0$ の領域を結合性 (binding) 領域、 $f < 0$ の領域を反結合性 (antibinding) 領域と呼ぶ⁵⁾。したがってこれらの領域を画する曲面は

$$f = (Z_A / r_{A1}^2) \cos \theta_A + (Z_B / r_{B1}^2) \cos \theta_B = 0 \quad (12)$$

によって求めることができる。

実際に式(12)で与えられる曲面を描いてみるとおもしろいので、その準備として次の変数変換を行なう。

⁵⁾ 適当な訳語がないので、binding に bonding と同じ結合性という言葉を用いた。しかし、Berlin は前者を力の場合に、後者をエネルギーの場合に使い分けている。

$$x = \frac{1}{2} R \xi, \quad y = \frac{1}{2} R \eta$$

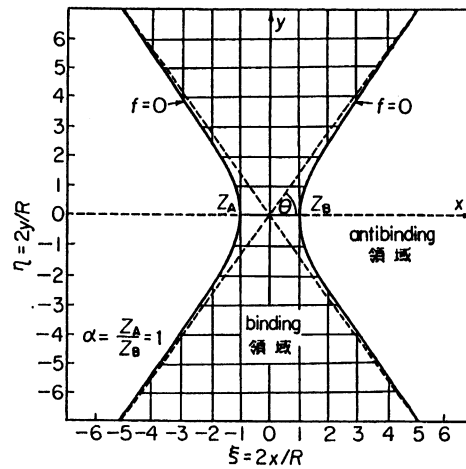
また、次の極性(polarity)を表わすパラメーター α を導入し、 $\alpha \leq 1$ とする。

$$\alpha = Z_A / Z_B$$

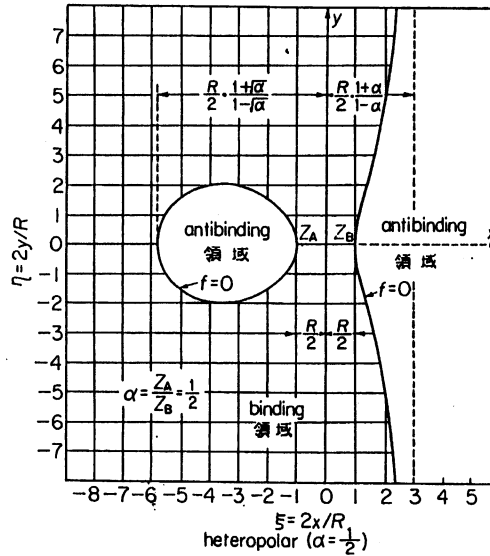
この変換により、式(12)は

$$\frac{\alpha(1+\xi)}{[(1+\xi)^2 + \eta^2]^{3/2}} + \frac{(1-\xi)}{[(1-\xi)^2 + \eta^2]^{3/2}} = 0 \quad (13)$$

となる。 $\xi = \pm 1$ は核の位置に対応し、 $-1 < \xi < 1$ の間では上式が成立する η は常に正で、二つの核を結ぶ線分上の領域は常に binding 領域にあることを示している。式(13)の曲面を、 Z_A と Z_B が等しい場合 (homo-



homopolar ($\alpha=1$)



heteropolar ($\alpha=1/2$)

図1 二原子分子における binding 領域と antibinding 領域

polar, $\alpha=1$)と, Z_A が Z_B のちょうど1/2の場合(heteropolar, $\alpha=1/2$) について, x - y 平面上で描くと図1のようになる. 興味深いことに, homopolar な場合の双曲線の二つの漸近線のなす角度 2θ は, ちょうどテトラヘドラルアングル, $109^\circ 28'$ である.

図1は, 非常に直観的な図であり, 時間をかけて見ていただくと, 非常に教えられるところが多い. 特に最近得られるようになった正確な計算から得た二原子分子の電子雲の等高線図を, この図1に重ねると, 非常におもしろい図になると思われる. 実際, そのような研究は, Bader ら¹¹⁾ によって報告されている.

4. 静電理論

それでは, いよいよ本論にはいり, 筆者のいう静電理論¹¹⁾ について述べる. この静電理論においても, その概念的基礎を式(8)の静電定理におき, とくにその直観性を利用する. そのおもな目的は, 分子および相互作用分子系の各構成原子核に働く力を, 系の電子状態および相互作用の性質との関連において導き, 同時にこれから, 系の示すさまざまな挙動を予測しう物理的描像を得ることである.

本論にはいるに先立って, 静電理論の基本的な考え方を説明する意味で, 次のような仮想的な問題を考える. いま, 図2に示したような, 三角形の電子雲をもつ原子

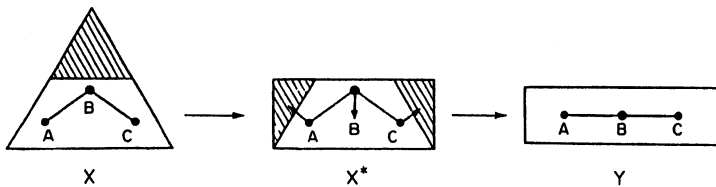


図2 電子雲と力との関係を示す概念図

核A, B, C からなる仮想的な分子 X を想定する. 分子 X は図に示した三角型の核配置で安定であると仮定する. いま, 斜線部の電子雲が光吸収によって移動し, 励起状態 (Franck-Condon 状態) X^* で図のような長方形の電子雲に変形したとすると, 核 A, C は斜線部の電子雲から矢印の方向の引力をうけ, 核 B は状態 X において存在していた電子雲がなくなったため矢印の方向の力をうける. その結果, 原子核 A, B, C は電子雲の変形を伴いながら移動を開始し, これらの力が消失する構造 Y になるまで移動する. この例は基底状態で歪曲していた分子 ABC が励起状態で直線型になる例を, 静電定理の概念を使って模式的に示したものである.

4-1 静電理論の基本的な概念

ここでは, まず以下の静電理論の中で重要な役割を果たす基本的な概念を導出する. 電子雲と力との関係をより具体的に把握するため, 式(8)をさらに変形する. いま電子雲 $\rho(\mathbf{r}_i)$ を原子軌道 (atomic orbital, AO) の組 $\{\chi_r\}$ で展開すると次式が得られる.

$$\rho(\mathbf{r}_i) = \sum_{r,s} P_{rs} \chi_r(\mathbf{r}_i)\chi_s(\mathbf{r}_i) \quad (14)$$

ここに P_{rs} は原子軌道 χ_r, χ_s 間の密度行列 (density matrix) の要素*である. 式(14)を式(8)に代入すると, 式(8)は

$$F_A = Z_A \left(\sum_{r,s} P_{rs} \langle \chi_r | \mathbf{r}_A / r_A^3 | \chi_s \rangle - \sum_{B(\neq A)} Z_B R_{AB} / R_{AB}^3 \right) \quad (15)$$

と書ける. 分子軌道法を用いて, 分子軌道 (molecular orbital, MO) を原子軌道の線型結合 (linear combination) で表わす近似 (LCAO-MO 近似, $\varphi_i = \sum_r C_{ir} \chi_r$) を導入した場合には

$$P_{rs} = \sum_i m_i C_{ir} C_{is} \quad (16)$$

と書ける. ここに m_i は MO i の占有数である.

式(15)からもう少し直観的な概念を得るために次のような変形を行なう.

1) 1中心積分; 対称性から $\langle \chi_{rA} | \mathbf{r}_A / r_A^3 | \chi_{rA} \rangle$ なる型の積分はゼロである. 最も重要な項は $\langle n_{sA} | \alpha_A / r_A^3 | n_{p_{\alpha A}} \rangle$ ($\alpha = x, y, z$) なる型の積分である ($s_A, p_{\alpha A}$ は原子 A 上の s-AO および p_{α} -AO をさす. n は主量子数である).

2) 2中心積分; $\langle \chi_{sB} | \mathbf{r}_A / r_A^3 | \chi_{sB} \rangle$ なるクーロン型の積分は次のように近似する.

$$\langle \chi_{sB} | \mathbf{r}_A / r_A^3 | \chi_{sB} \rangle \approx R_{AB} / R_{AB}^3 \quad (17)$$

$\langle \chi_{rA} | \mathbf{r}_A / r_A^3 | \chi_{sB} \rangle$ なる交換 (exchange) 型の積分については, これから, 次のような net-exchange force integral を再定義しておくに便利である.

$$\langle \chi_{rA} | (\mathbf{r}_A / r_A^3)_0 | \chi_{sB} \rangle \equiv \langle \chi_{rA} | \mathbf{r}_A / r_A^3 | \chi_{sB} \rangle - \frac{1}{2} S_{rAsB} \langle s_B | \mathbf{r}_A / r_A^3 | s_B \rangle \quad (18)$$

ここに, S_{rAsB} は AO χ_{rA} と χ_{sB} の間の重なり積分であり, s_B は原子 B 上の s-AO である. 式(17)の近似, および式(18)で定義された net-exchange force integral の意味については原報¹¹⁾ を参照されたい.

*密度行列の非対角要素はふつう結合次数 (bond-order) と呼ばれている.

3) その他の2中心および3中心の積分は、マリケン近似で計算する。

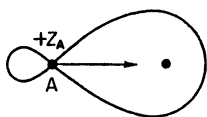
$$\langle \chi_{rB} | r_A / r_A^3 | \chi_{cC} \rangle \approx \frac{1}{2} S_{rBc} (\langle \chi_{rB} | r_A / r_A^3 | \chi_{rB} \rangle + \langle \chi_{cC} | r_A / r_A^3 | \chi_{cC} \rangle) \quad (15)$$

以上のような変形を行なうと、式(15)は

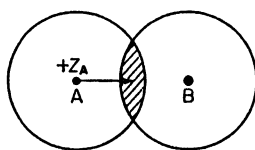
$$F_A = Z_A \left(\sum_{r_A}^A \sum_{r_B}^B P_{r_A r_B} \langle \chi_{r_A} | r_A / r_A^3 | \chi_{r_B} \rangle \right) + 2 \sum_{B(\neq A)} \sum_{r_A}^A \sum_{r_B}^B P_{r_A r_B} \langle \chi_{r_A} | (r_A / r_A^3)_B | \chi_{r_B} \rangle - \sum_{B(\neq A)} (Z_B - N_B) R_{AB} / R_{AB}^3 \quad (20)$$

と書ける。ここに $\sum_{r_A}^A$ は原子Aに属するAOについての和を示し、 $N_B = \sum_{r_B}^B \sum_{r_C}^C P_{r_B r_C}$ で定義される gross atomic population で、分子中の核Bの近傍に存在する電子の濃度を意味し、 $\delta_B \equiv Z_B - N_B$ は原子B上の gross charge である³⁰⁾。

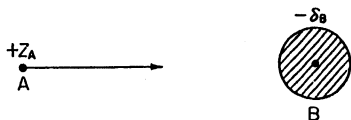
式(20)は次のような簡単な物理的意味をもっている。第1項は1中心の積分のみからなる項で、下の図のように原子核Aの近傍の電子分布の重心が核Aの位置と一致しないときに現われ、これを **atomic dipole (AD) force** と呼ぶ*。



このような分極した電子分布の典型例は *s-p* 混成軌道のそれである。第2項は下図のように原子AとBの間に電子交換によってたまった電子雲と核Aとの引力を表わし、これを **exchange (EC) force** と呼ぶ。



最後の項は、下図のように、核Aと原子B上の gross charge δ_B との静電相互作用を意味し、これを **gross charge (GC) force** と呼ぶ。



ここで式(20)の誘導をふりかえてみると、そこで用いられた近似式(17), (19)はすべて GC force を導出するため

*この種の分極した電子分布は dipole moment に対しても寄与し、atomic dipole と呼ばれている。命名はこのことよっている。

においたものであることがわかる。しかしながら、静電力学理論の一般的考察には、これらの近似は必ずしも必要ではなく、これらの近似は、むしろ、上に述べたような概念を引き出すためのものと解してよい。積分にまったく近似をおいていない AD force, EC force は、上のままで正確に定義されており、同時に GC force のかわりに、次式で定義される **extended gross charge (EGC) force** を用いると、

$$EGC \text{ force} \equiv F_A - (\text{AD force}) - (\text{EC force}) \quad (21)$$

すべての力が正確に定義されたことになる。EGC force の物理的な意味は、GC force におけるよりも核間の反発力が少し強調されるという点を除いて、GC force のそれに似通っている。特に、水素原子に働く力を考える場合には、AD, EC, EGC force の組を用いる必要がある**。

次に、これらの力が実際の分子の中でどのような働きをしているかを、アンモニア分子を例にとって図3に示した。孤立電子対の電子分布は、ふつう上に述べたよう

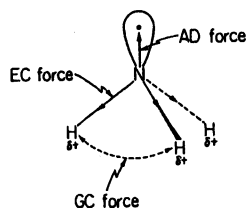


図3 アンモニア分子における力の例

な分極の仕方をしているので、**AD force** は特に孤立電子対にたいして重要である。図3でもわかるように、**AD force** は分子を非平面にする力として作用する。水素原子の場合には、 $1s$ -AO と $2p$ -AO との混成はふつう非常に小さいので、**AD force** は非常に小さいと考えてよい。他方、図3で NH 結合の電子による **EC force** は合力として、分子を平面構造に引きもどす作用をしていることがわかる。この作用は上に述べた **AD force** の作用とは逆である。更に、この **EC force** は、孤立電子対をもたない分子 (たとえば、 CH_3^+ , CH_4 , C_2H_6 など) においては、その分子が最も対称性の良い形になるように作用することが、結合の等価性と力のバランスから理解されよう。また、本稿ではあまりふれないが、この **EC force** は化学反応の場合もっとも重要な推進力になる。

**水素原子の場合には、式(17)の近似は悪く、それによって生じる GC force 中の誤差が EC force を打ち消すほどになってしまう。したがって、この近似の範囲内では、普通の結合距離にある水素原子には EC force は働いていないかのように考えてもよいが、実際には EGC force から来る反発力が EC force による引力とほぼ釣り合っているのである。

このことは、その物理的な意味からも理解されよう。アンモニアの場合には、proton と水素の gross charge の間の GC force は分子を平面にもどす役割をしているが、この力は次に述べるようにあまり大きくない。

4-2 AD, EC, GC force の相対的重要性

これら AD, EC, GC force の分子構造の問題における相対的な重要性は、式(20)を実際の分子について計算することによって求められるが、近似的には、孤立電子対軌道、結合軌道に、純粋の混成軌道 (sp^3 , sp^2 , sp) を用い、これらに各2個の電子がはいっていると仮定して求めることができる。詳細は省略するが、これらの近似の下で、A-A および A-H 結合について調べると、次のような定性的な結論が得られる (A は第2周期以上の原子)。

a) 原子 A に働く AD force, EC force の比は、原子 A の周期が同じであれば、ほぼ一定であり、AD force のほうが EC force より大きい。GC force は完全なイオン結合の場合においてすら、AD force, EC force に比べて小さい。

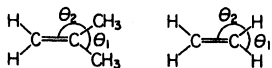
b) EC force は結合の多重性がふえるほど大きくなる。一重結合については、A-H 結合に沿う EC force の大きさは、A-A 結合に沿うそれとほぼ等しい。

以上を要約すると、次の大小関係が得られる。

$$\text{AD force} > \text{EC force (三重結合)} > \text{二重結合} > \text{一重結合} \gg \text{GC force} \quad (22)$$

式(22)からわかるように、分子構造の問題においては AD force と EC force が特に重要な働きをする。GC force はこれらに比べて、ふつうかなり小さい。

式(22)に示された力の大小関係が、実際の分子構造に現われている例をあげると、たとえば、図3に示したアンモニア分子の場合、孤立電子対による AD force のほうが N-H 結合に沿う EC force より大きいので、HNH 角はテトラヘドラルアングル $109^\circ 28'$ より小さいと期待される。事実、実測値は $107^\circ 48'$ である²¹⁾。EC force の結合多重度に対する依存性の例として、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ についてみると、



右側の炭素に注目して、二重結合に沿う EC 力は一重結合にそう EC 力よりも大きいので、 $\theta_1 < \theta_2$ と期待されるが、実際、 $\theta_1 = 111.5^\circ$, $\theta_2 = 124.3^\circ$ である²¹⁾。上述 b) の結果から、同様の関係がエチレンについても期待され、事実 $\theta_1 = 117.6^\circ$, $\theta_2 = 121.2^\circ$ である²²⁾。

4-3 AD force, EC force に対する影響

式(22)によって、AD force と EC force が重要であることが示されたから、そこで次に考察を必要とする問題は、これら AD force, EC force が、注目している原子核の性質や、それに隣接する置換基の性質などから、どのような影響をうけるかという問題である。これらの影響を一般的に整理しておくことは、理論の応用範囲を広めるうえで重要である。

まず、注目している原子の性質がおもに関係する、AD force に対する中心原子効果、中心対称効果について、次に、AD force, EC force に対する置換基の誘起効果について、最後に、誘起効果と対置させるならば、共役効果とも考えられるが、実際にはもっと広い内容をもつ、AD force, EC force に対する軌道重なる効果について述べる。

4-3-1 AD force に対する中心原子効果

原子核 A の近傍の電子雲のひずみによって生じる AD force のおもな要因は軌道の混成である。混成の様式としては、s 型の AO と p 型の AO が関与する s-p 混成と、p 型の AO と d 型の AO が関与する p-d 混成とが普通考えられるが、このうち、p-d 混成による AD force への寄与は通常小さく、s-p 混成をおもに考えればよい。

一般に s-p 混成は、対応する s-AO と p-AO のエネルギーレベル差が小さいほど生じやすい。このレベル差はマリケンの軌道電気陰性度 (orbital electronegativity)* の差を用いて評価できる。図4に価電子状態に対するこの値を²³⁾、第2周期から第5周期までの原子に対してプロットした。この図から、二、三の例外を除

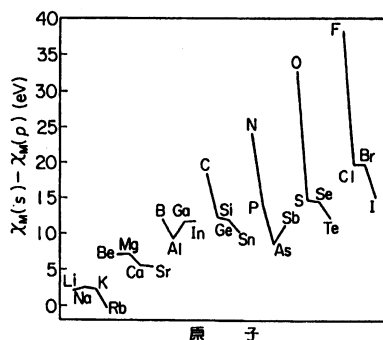


図4 第2周期から第5周期までの原子に対する価電子殻の s-AO と p-AO の軌道電気陰性度の差

*マリケンの軌道電気陰性度 (x_M) は、 I_P および E_A をその AO のイオン化ポテンシャル、電子親和力として、 $x_M = I_P + E_A$ によって与えられる²³⁾。

いて、原子が重くなるほど $s-p$ 混成は生じやすくなり、したがって AD force は大きくなるという一般則が得られることがわかる。この効果を中心原子効果(central atom effect)と呼ぶ。図4からこの効果は、特に第2周期と第3周期の原子の間で大きいことがわかる。

この中心原子効果が実際の分子構造に現われている例をあげると、次の第V族および第VI族の原子の水素化物において³¹⁾、

第V族 $\text{NH}_3(107.8^\circ)$, $\text{PH}_3(93.3^\circ)$, $\text{AsH}_3(92^\circ)$

第VI族 $\text{OH}_2(105.2^\circ)$, $\text{SH}_2(92.2^\circ)$, $\text{SeH}_2(91^\circ)$,

$\text{TeH}_2(90.25^\circ)$

中心原子が重くなるほど HAH 角は減少しているが、これは、中心原子効果によって中心原子に働く AD force がしだいに増加するためと考えられる。特に NH_3 と PH_3 , OH_2 と SH_2 の間で角度の減少が著しいが、このことは上に述べた事実に対応している。

4-3-2 AD force に対する中心対称効果

一般に s 型軌道のみ電子がつまっている場合、および s 型、 p 型両方の軌道に電子が完全にがつまっている場合、その電子雲は球対称である。あとの場合、一つの方向の電子雲の対称性のみを問題にするときには、 s -AO と p_x -AO が完全にがつまっているときには $\pm x$ 軸方向にそって電子雲は対称である、といいかえることもできる。いま、考えている原子が分子中において近似的に上記のような電子分布をとっている場合には(たとえば水素原子、第VIII族原子など)、電子雲の対称性から x 軸方向の AD force は生じない。この効果を中心対称効果(central symmetry effect)という。

この中心対称効果の分子構造の問題における例として、 FHF^- , ClHCl^- , BrHBr^- の分子構造³²⁾, ICl_2^- , I_2^- , IBrCl^- , Br_2^- ³³⁾, XeF_2 ³⁴⁾ の分子構造がある。前の三つの分子については中心の原子が水素原子であり、これには上に述べた理由で有効な AD force は生じない。したがって、これらの分子は直線型であると予想され、実験事実³⁴⁾ と一致している。後の ICl_2^- 以下の分子については、次号でも詳しく述べる予定であるが、その分子構造は、一群の XAY 型の分子の中でも特異的で、直線型である^{32,33)}。その理由は、分子軸に垂直の方向を x, y 軸とすると、中心原子の s -AO と p_x, p_y -AO は完全に電子によって満たされており、その結果、中心対称効果により、中心原子に AD force が生じないためであると考えられる。

4-3-3 AD force に対する置換基の誘起効果

ここでは A-B フラグメントを考え、置換基 B が、原子 A に働く AD force におよぼす誘起効果について考

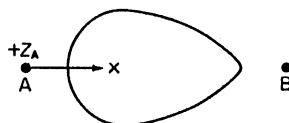
表1 AD force に対する誘起効果

置換基の性質	AD force
π -donating	増加
π -attractive	減少
σ -donating	減少
σ -attractive	増加

察する。先にも述べたように、この AD force はおもに原子 A の s_A -AO と p_A -AO の混成によっているので、置換基効果を σ -誘起効果(σ -inductive effect)と π -誘起効果(π -inductive effect)とにわけて考えるのが便利である。 π -誘起効果については、 π -電子をおし出す(π -donating)置換基は、 p_A -AO の係数を大きくするので、AD force を大きくするように作用する。逆の π -吸引(π -attractive)の置換基では、その逆である。 σ -誘起効果については説明は省略するが、その効果は π -誘起効果とはちょうど逆である。これらの効果を表1にまとめた。これら二つの効果のうち、 π -誘起効果のほうが σ -誘起効果よりふつう重要である。この誘起効果が分子構造に影響を与えている例については、次節の EC force に対する誘起効果のところでもまとめて論じる。

4-3-4 EC force に対する置換基の誘起効果

ここでは、EC force に対する誘起効果を考える。次節でもわかるように、一般に EC force は A-B 結合距離に敏感に依存するが、ここではそれが一定の場合を想定する。いま、置換基 B が原子 A より電気陰性度が小さいと仮定すると、A-B 結合領域の電子雲は下図に示したようになると考えられる。すなわち、A-B 結合領



域の電子雲の重心は、AとBとが等極である場合よりも、原子核 A に近くなる。そのため、この電子雲による核 A に働く EC force は大きくなると考えられる。このことは、式(20)に現われている EC force の積分を実際に計算することによってもたしかめられる³¹⁾。まとめると、A-B 結合距離が一定ならば、核 A に働く EC force は、置換基 B の電気陰性度が小さいほど大きい。といえる。実際には、置換基 B が変わると A-B 結合距離も変化する場合が多いので、事態はもっと複雑になる。

前節および本節にまとめた置換基の誘起効果が顕著に現われている例として、フルオロメチルラジカルの分子

構造がある。Fessenden と Schuler の実験²⁰⁾ によると、平面構造であるメチルラジカル²¹⁾の水素をひとつずつフッ素に置換してゆくと、分子構造はしだいに平面からずれ、平面からのずれの角度は、 CH_2F で 5° 以下、 CHF_2 で約 12.5° 、 CF_3 では約 17.8° になることがわかっている。この変化は、フッ素の誘起効果を考慮して、次のように説明される。フッ素は π -donating で σ -attractive であるから、表 1 より、炭素上の AD force を増加させるように作用する。また、フッ素は水素より電気陰性度が大きであるから、本節に述べたように、炭素に働く EC force は、フッ素置換により減少する。図 3 で見た AD force, EC force の作用を思い起こせば、これらフッ素置換による AD force, EC force に対する誘起効果は、すべて分子を平面からずらす方向に作用しており、そのため分子はしだいに平面から曲がってゆくものと考えられる。次号でも説明するが、これらの効果のうち、AD force に対する π -誘起効果が最も重要である。

4-3-5 AD force, EC force に対する軌道重なり効果 (overlap effect)

次に考える問題は、たとえば A-B フラグメントにおいて、A-B 間に π -共役が生じたりすることによって、原子 A の近傍の電子雲、A-B 結合領域の電子雲が変化し、そのために原子 A に働く AD force, EC force が受ける影響である。この効果は、分子構造の問題においては、さきの置換基による誘起効果(inductive effect) と対置させるならば、いわば共役効果(conjugation effect) ともいえるものである。あとに述べるように、この効果は分子構造の問題にとどまらず、化学反応、分子間相互作用の分野にも広い応用範囲をもっているのもっと広い意味でとらえて、overlap effect と呼ぶことにする。

話を一般的にするために、次のような状況を想定する。いま、原子 A, B に属する二つの AO, χ_{rA} および χ_{rB} が互いに軌道重なりをもつ程度まで接近したとする。このとき系の波動関数は近似的に次のような結合性軌道(bonding orbital, φ_b) および反結合性軌道(anti-bonding orbital, φ_a) を用いて記述することができる。

$$\begin{aligned}\varphi_b &= (\chi_{rA} + \chi_{rB}) / \sqrt{2+2S} \\ \varphi_a &= (\chi_{rA} - \chi_{rB}) / \sqrt{2-2S}\end{aligned}\quad (23)$$

ここで、原子 A, B は等極的(homopolar) と仮定した。S は χ_{rA} , χ_{rB} 間の重なり積分(overlap integral) である。式(23)の物理的な意味は、A, B 間に重なり相互作用のない場合には、各 AO に局在していた電子雲が、結合性軌道では A-B 結合の領域に流れ出すのに対して、反結合性軌道では、node (節)の存在のため、むしろ局

表 2 overlap effect

相互作用	$D(p_{rA})$ AD force	EC force ^{a),b)}	分子構造
結合性相互作用 ^{c)}	$\frac{1}{1+S}$ (減少)	$\frac{2}{1+S} I_{EC}$ (引力…増加)	直線型 または 平面型
反結合性相互作用 ^{c)}	$\frac{1}{1-S}$ (増加)	$-\frac{2}{1-S} I_{EC}$ (斥力…減少)	歪曲型 または 角錐型
二つの充満した AO 間の相互作用 ^{c)}	$\frac{2}{1-S^2}$ (増加)	$-\frac{4S}{1-S} I_{EC}$ (斥力…減少)	歪曲型 または 角錐型

a) $I_{EC} = \langle \chi_{rA} | (r_A/r_A^3) | \chi_{rB} \rangle$. I_{EC} の前の項は、 χ_{rA} と χ_{rB} 間の結合次数(bond order).

b) プラス符号とマイナス符号は A, B 間の引力および斥力に対応する。

c) これらの値は、それぞれ、 $(\varphi_b)^2(\varphi_a)^2$, $(\varphi_b)^2(\varphi_a)^2$, $(\varphi_b)^2(\varphi_a)^2$ (\cdot)² に対応する。

在化が助長されるということである。

これらの軌道重なりによる電子雲の変形が AD force, EC force に与える影響を表 2 にまとめた。第 1 欄は相互作用の性質を表わし、その内容は表 2 の脚注 c) に示してある。第 2 欄では、A-B フラグメントの π 型 AO 間の相互作用を想定し、A の近傍の分子型が直線型または平面型のときの原子 A の p_r -AO 上の電子密度、 $D(p_{rA})$ の値を示した。この値は、次号で詳しく説明するが、簡単には、4-3-3 節に述べたと同じ理由で、s-AO の性質があまり変化しないと考えられる分子群については、分子を少しまげたとき、原子 A に働く π -方向の AD force に平行と考えるとよい。いま、二つの AO, χ_{rA} , χ_{rB} に各 1 個の電子がはいっており、これらの間に相互作用がないときには、 $D(p_{rA})$ の値は 1 であるが、これらの間に結合性の相互作用が生じると、その値は $\frac{1}{1+S}$ に減少し、逆に反結合性の相互作用では、 $\frac{1}{1-S}$ に増加する。これらの相互作用の和に相当する、二つの充満した AO 間の相互作用では、 $\frac{2}{1-S^2}$ に増加する*。第 3 欄は χ_{rA} と χ_{rB} との軌道重なりによって生じる EC force の値で、プラス符号は引力(増加)に、マイナス符号は斥力(減少)に対応している。すなわち、結合性相互作用では引力が増加するのに対して、反結合性相互作用では、斥力が働き減少する。二つの充満した AO 間の相互作用も、斥力として働く EC force を与える。式(23)に示した EC force の結合多重度に対する依存性は、実は表 2 の結合性相互作用による EC force の増加のあらわれである。第 4 欄に、分子構造の問題において、これら AD

*ここでは AD force については π -overlap effect のみを話したが、 σ -overlap effect についても同様に考察できる。

force, EC force の変化がもたらす効果をまとめた。これについては、図3を用いて説明した AD force, ED force の働きを思い起こせば、容易に理解されよう。

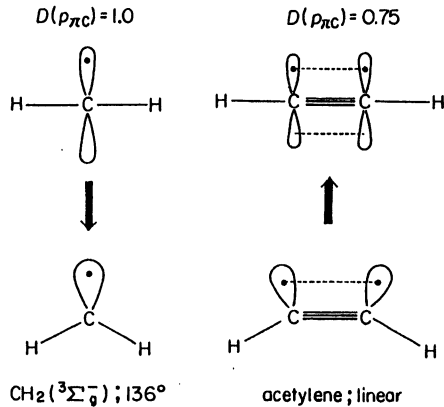


図5 三重項カルベンとアセチレンにおける overlap effect と分子構造

たとえば、図5において三重項のカルベンでは、炭素の p_x -AO には overlap effect はなく、 $D(p_{rc})=1.0$ で歪曲している²¹⁾のに対し、アセチレンでは、二つの p_x -AO 間の overlap effect により、 $D(p_{rc})=0.75$ で、下の歪曲した状態において炭素に働く AD force は減少し、同時に、この overlap effect によって（換言すれば、式(22)で示したように三重結合性により）EC force は増加するので、直線型になる。また、表2では、二つの AO が関与する場合のみをまとめたが、三つ以上の AO が相互作用している場合にも、表2の一般化は容易である^{28,29)}。その場合には、結合性および反結合性相互作用以外に、非結合性 (nonbonding) 相互作用も現われるが、この相互作用では、AD force, EC force に対する overlap effect はほぼゼロである。

表2に示した EC force に対する overlap effect は、化学反応の問題においても非常に重要な役割をする。本稿では分子構造をおもにとりあげるのので、概略を記すにとどめるが、結合性相互作用による引力は、反応を推進する力として重要であり、反結合性相互作用による斥力も考えあわせれば、対称性の優れた極限において、Woodward-Hoffmann 則に代表される軌道対称性の保存則³⁰⁾を与える。実際、Salem³¹⁾、Pearson³²⁾ が導いた symmetry rule と同内容の式を式(8)の Hellmann-Feynman 定理から導くことができる³³⁾。また、福井³⁴⁾ による "overlap stabilization (重なり安定化)" という概念

は、EC force に対する overlap effect のエネルギー的な表現と考えられる。他方、充満した AO 間の反発力は、分子間力の分野での "交換反発エネルギー"³⁵⁾ に対応し、また、Salem³⁶⁾ のいう "exclusion shell" に対応する。更に、この反発力は Hoffmann ら³⁷⁾ によって詳しく調べられた non-least motion reaction path を生じる一つの重要な因子にもなっている。

4-4 電子状態の変化

この節では、考えている分子の電子状態が、光吸収、イオン化、電子付加などにより変化した場合に起こる力の変化について考察する。このような電子状態の変化を扱うには分子軌道法がもっとも適している。

いま、考えている分子軌道 (MO) の組を (φ_i) で、その占有数を (m_i) で表わすと、式(8)中の $\rho(\mathbf{r}_1)$ は

$$\rho(\mathbf{r}_1) = \sum_i m_i \varphi_i^*(\mathbf{r}_1) \varphi_i(\mathbf{r}_1) \quad (24)$$

と書ける。 F_A に対する各 MO の寄与を、

$$f_{Ai} \equiv \langle \varphi_i | r_A / r_A^3 | \varphi_i \rangle \quad (25)$$

で定義すると、式(8)の静電定理は

$$F_A = \left\{ \sum_i m_i f_{Ai} - \sum_{B(\neq A)} Z_B R_{AB} / R_{AB}^3 \right\} \quad (26)$$

と書ける。電子励起、イオン化、電子付加などに伴う分子軌道の変化を無視し、これらの変化が単に軌道占有数 (m_i) の変化のみによって記述できると仮定すると、状態 α から状態 β への変化によって生じる、核 A に働く力の変化は

$$\Delta F_A^{\alpha \rightarrow \beta} = Z_A \sum_i (m_i^\beta - m_i^\alpha) f_{Ai} \quad (27)$$

となる³¹⁾。ここに m_i^α は状態 α における MO i の占有数である。たとえば、同じ電子配置から生じる二つの状態間の遷移では*

$$\Delta F_A^{\alpha \rightarrow \beta} = 0 \quad (28-a)$$

となり、この遷移によって分子構造はあまり変化しないことが予想される。 i 番目の MO から j 番目の MO への遷移に対しては、

$$\Delta F_A^{\alpha \rightarrow \beta} = Z_A (f_{Aj} - f_{Ai}) \quad (28-b)$$

i 番目の MO からのイオン化に対しては

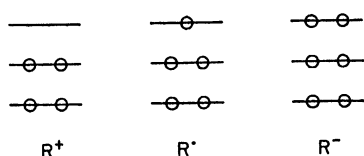
$$\Delta F_A^{\alpha \rightarrow \beta} = -Z_A f_{Ai} \quad (28-c)$$

i 番目の MO への電子付加に対しては

$$\Delta F_A^{\alpha \rightarrow \beta} = Z_A f_{Ai} \quad (28-d)$$

なる関係が得られる。特に、次のような電子配置からなるカチオン、ラジカル、アニオンについては、 $R^+ \rightarrow R^+$,

たとえば、酸素分子では $(\pi)^4(\pi^)^2$ なる配置からエネルギーの安定な順序で、 $^3\Sigma_g^-$, 1J_g , $^1\Sigma_g^+$ なる状態が生じる。



$R^+ \rightarrow R^-$ なる変化に際して、 R' の構造において働く力は、次の関係を満たすことがわかる。

$$\Delta F_A(P^+ \rightarrow R^+) = -\Delta F_A(R' \rightarrow R^-) \quad (28-e)$$

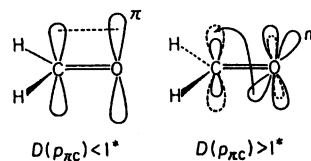
これから R' の構造は常に R^+ と R^- の構造の間にあると考えられる。

次に、これらの電子状態の変化によって生じる AD force, EC force, GC force の変化について調べる。式(16)と式(20)よりこれらの力は、各分子軌道からの寄与の単純な和であり、その寄与は、式(20)の f_{Ai} の中に含まれていることがわかる。上と同様の近似の下では、電子状態の変化に伴う電子分布の変化は、Franck-Condon 状態では、単に式(16)または式(20)の中の占有数 (m_i) の変化にすぎず、たとえば、 i 番目の MO から j 番目の MO への励起に伴う AD force の変化は

$$Z_A \sum^A \sum^A (C_{jA} C_{iA} - C_{iA} C_{jA}) \langle \chi_{rA} | r_A / r_A^* | \chi_{rA} \rangle$$

で表わされる。下に例をもって示すように、これらの電子遷移によって生じる AD force, EC force の変化は、遷移に関係する分子軌道の分子中における分布の様子を思い描くことによって、容易に推定することができる。

電子遷移によって、分子の構造が変化する例は、特に Herzberg らによって実験的に調べられており、彼の著書²¹⁾に多数の例が載せられている。次号でも議論するように、本稿の静電力理論は、基底状態の分子のみならず、励起状態の分子の分子構造に対してもきわめて有効である。その一例としてホルムアルデヒドを例にとると、その基底状態は平面型であるが、その $n \rightarrow \pi^*$ 励起状態は、三角錐型であり、平面からのずれの角度は、一重項状態で 31° 、三重項状態で 35° と報告されている²¹⁾。まず、基底状態で平面型である理由は、図5のアセチレンの場合と似通っており、下図のように π -overlap effect によ



り、 $D(p_{\pi c})$ の値が 1 よりかなり小さいこと (AD force) と π 、C-O 間の二重結合性 (EC force) による。ところが、 $n \rightarrow \pi^*$ 励起は、酸素原子に局在する孤立電子対軌道

(n 軌道) から、点線で示した π^* 軌道への電子の移動に対応し、したがってこの励起により、 $D(p_{\pi c})$ の値は 1 よりかなり大きくなり (AD force)、同時に、C-O 間の二重結合性も減少する (EC force) ので、分子は三角錐型になる。

5. おわりに

以上にまとめてきたのが、文献 1 に筆者が報告した静電力理論の基本的な部分である。次号ではこれを基礎に 1 で述べたような応用にはいる予定である。

本稿は、一般の総説とは違って、必ずしも力の立場に立つ研究を網羅することを目的とはしていない。そのような総説があれば非常に参考になると思われるが、現時点では、筆者はそれを知らない。ひとつには、こうした力の立場に立つ系統的な研究が、Bader らによるそれ^{5,6)}を除いて、まだあまりなされていないことが、その原因かと思われる。

この静電力理論をあたためてゆく中で、筆者は、理論を専門にしている人たちはいうにおよばず、有機化学の実験家にも理解していただけるように留意したが、この前半部分は、理論的な部分でもあり、その意図が必ずしも生かされていないことを残念に思う。各節に与えた例は、おもにこれを補う意味で記したが、なかには、次号で述べる結果を先取りして用いたものもある。それらの点については、次号でもう少し系統だてて説明する予定である。

また、本号と次号でまとめる静電力理論は、筆者においても、現在成長中の理論であり、将来の段階では、追加、補正などの必要が生じてくる可能性もある。その意味においても、読者諸賢のご批判を仰ぐしだいである。

文 献

- 1) (a) H. Nakatsuji, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, in press. (b) H. Nakatsuji, *ibid.*, in press. 2) H. Hellmann, "Einführung in die Quantenchemie," Deuticke, Leipzig (1937); R. P. Feynman, *Phys. Rev.*, **56**, 340 (1939). 3) A. C. Hurley in "Molecular Orbitals in Chemistry, Physics and Biology," P.-O. Löwdin, B. Pullman, Ed., p. 161, Academic Press, New York, N. Y.; *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A228**, 170, 179 (1954). 4) T. Berlin, *J. Chem. Phys.*, **19**, 208, (1951). 5) (a) R. F. W. Bader, G. A. Jones, *Can. J. Chem.*, **39**, 1253 (1961). (b) *ibid.*, **41**, 586 (1963). (c) *J. Chem. Phys.*, **38**, 2791 (1963). 6) (a) R. F. W. Bader, W. H. Henneker, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 280 (1966). (b) R. F. W. Bader, W. H. Henneker, P. E. Cade, *J. Chem. Phys.*, **46**, 3341 (1967). (c) R. F. W. Bader, I. Keaveny, P. E. Cade, *ibid.*,

* $D(p_{\pi c})$ の値が 1 の近傍が平面、非平面の境界になる。この点は次号で説明する。

47, 3381(1967). (d) R. F. W. Bader, A. D. Bandrauk, *ibid.*, 48, 1653, 1666(1968). (e) P. E. Cade, R. F. W. Bader, W. H. Henneker, I. Keaveny, *ibid.*, 50, 5313(1969). (f) P. E. Cade, R. F. W. Bader, J. Pelletier, *ibid.*, 54, 3517(1971). (g) B. J. Ransil, J. J. Sinai, *ibid.*, 46, 4050(1967). 7) J. Goodisman, *ibid.*, 45, 4689(1966); O. J. Sovers, C. W. Kern, P. M. Pitzer, M. Karplus, *ibid.*, 48, 2592(1968). 8) J. O. Hirschfelder, M. A. Eliason, *J. Chem. Phys.*, 47, 1164(1967). 9) R. G. Parr, *ibid.*, 40, 3726(1964); H. J. Kim, R. G. Parr, *ibid.*, 41, 2892(1964); S. T. Epstein, A. C. Hurley, R. E. Wyatt, R. G. Parr, *ibid.*, 47, 1275(1967). 10) R. E. Wyatt, R. G. Parr, *ibid.*, 41, 3262(1964); 43, S217(1965); 44, 1529(1966); E. F. Hayes, R. G. Parr, *ibid.*, 44, 4650(1966); A. Mazziotti, J. P. Lowe, *ibid.*, 50, 1153(1969); M. T. Marron, R. G. Parr, *ibid.*, 52, 2109, 3600(1970). 11) A. D. Walsh, *J. Chem. Soc.*, 1953, 2260, 2266, 2288, 2296, 2301, 2306, 2321. 12) (a) N. V. Sidgwick, H. M. Powell, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A 176, 153(1940). (b) C. E. Mellish, J. W. Linnett, *Trans. Faraday Soc.*, 50, 657(1954). (c) R. J. Gillespie, R. S. Nyholm, *Quart. Rev. (London)*, 11, 339(1957). (d) R. J. Gillespie, *J. Chem. Educ.*, 40, 295(1963). (e) H. A. Bent, *ibid.*, 40, 446, 523(1963); 45, 768(1968). 13) R. G. Pearson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1252, 4947(1969); *J. Chem. Phys.*, 52, 2167(1970); 53, 2986(1970); *Chem. Phys. Lett.*, 10, 31(1971). 14) L. S. Bartell, *J. Chem. Educ.*, 45, 754(1968). 15) (a) R. F. W. Bader, *Mol. Phys.*, 3, 137(1960); *Can. J. Chem.*, 40, 1164(1962). (b) L. Salem, *Chem. Phys. Lett.*, 3, 99(1969). 16) たとえば, 福井謙一, 「近代工業化学 2, 量子化学」, p. 242, 朝倉書店 (1968). 17) M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Physik*, 84, 457(1927). 18) P.-O. Löwdin, *Phys. Rev.*, 97, 1474, 1490, 1509(1955); *Advan. Chem. Phys.*, 2, 207(1959). 19)

G. G. Hall, *Phil. Mag.*, 6, 249(1961). 20) R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, 23, 1833(1955). 21) G. Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure, III. Electronic Structure of Polyatomic Molecules," D. Van Nostrand Co., Inc., Princeton, N. J. (1965). 22) L. E. Sutton, Ed., *Chem. Soc. Spec. Publ.*, No. 11(1958); No. 18(1965). 23) J. Hinze, H. H. Jaffe, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 540(1962); *J. Phys. Chem.*, 67, 1501(1962). 24) J. A. Ibers, *J. Chem. Phys.*, 40, 402(1964); J. C. Evans, G. Y-S. Lo, *J. Phys. Chem.*, 70, 11(1966); 71, 3697(1967); 73, 448(1969). 25) S. Reichman, F. Schreiner, *ibid.*, 51, 2355(1969); P. Tsao, C. C. Cobb, H. H. Classen, *ibid.*, 54, 5247(1971). 26) R. W. Fessenden, R. H. Schuler, *J. Chem. Phys.*, 43, 2704(1965). 27) G. Herzberg, J. W. C. Johns, *ibid.*, 54, 2276(1971). 28) たとえば, A. Streitwieser, Jr., "Molecular Orbital Theory for Organic Chemists," John Wiley and Sons(1961); 都野雄甫訳, 「分子軌道法—有機化学への応用」, 広川書店 (1968). 29) C. A. Coulson, *Mol. Phys.*, 15, 317(1968). 30) (a) R. B. Woodward, R. Hoffmann, "The Conservation of Orbital Symmetry," Academic Press(1969); 伊東, 遠藤訳, 「軌道対称性の保存」, 広川書店(1971). (b) K. Fukui, "Theory of Orientation and Stereoselection," Springer Verlag, Heidelberg (1970). 31) L. Salem, *Chem. Phys. Lett.*, 3, 99(1969). 32) R. G. Pearson, *Theoret. Chim. Acta(Berl.)*, 16, 107(1970); *Accounts Chem. Res.*, 4, 152(1971). 33) H. Nakatsuji, 未発表. 34) K. Fukui, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 39, 498(1966). 35) たとえば, J. O. Hirschfelder, Ed., "Intermolecular Forces," *Advan. Chem. Phys.*, 12, 329(1967). 36) L. Salem, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 543(1968). 37) R. Hoffmann, R. Gleiter, F. B. Mallory, *ibid.*, 92, 1460(1970).

2月号予定目次

Woodward と Eschenmoser

ビタミン B₁₂ と有機化学の現状について語る

訳・野老山喬

プラスチック廃棄物の処理と再利用 原田珍重

微生物農薬—農薬開発の一方 宮本純之

力の立場から見た化学現象(2) 中辻 博

講義のはじめの—時間 高木貞恵

連載講座・物理有機化学(9) 笛野高之

1972年の化学(II)

層状無機化合物と有機化合物の複合体(小泉) / 微量

重金属イオンの捕集剤としての天然および合成キレ

ート樹脂(木羽) / 液相自動酸化反応における固体

触媒の役割(小野) / ビタミン B₁₂ の生合成—コ

リン核生成についての最近の進歩(後藤) / 最近の

熱環化付加反応に関する二, 三の話題(西田) / 金

風の溶媒抽出における協同効果(塩川) / アゾおよ

び関連化合物(吉田) / 興奮現象の物理化学(小島)

/ トリアルキルホウ素—酸素開始剤によるビニル

重合の開始(大津)

「化学」バックナンバーの在庫

1972年 1, 3月号(各380円); 9月号(400円)
2, 4~8, 10~12月号(各350円)

1971年 1~12月号(各350円)

1970年 1~7, 10~12月号(各350円); 8, 9月号
(各350円)

1969年 1~12月号(各300円)

1968年 1~3月号(各250円); 4月号(320円)
5~12月号(各250円)

1967年 1~3月号(各230円); 5~12月号(各250円)

1966年 2, 3, 5~8, 10~12月号(各200円); 1月号
(260円); 4月号(240円); 9月号(230円)

1965年 2, 3, 5~12月号(各200円); 4月号(250円)

1964年 2, 5, 7~9, 11, 12月号(各200円); 3, 4月号
(各220円); 6月号(230円); 10月号(250円)

1960年~1972年の「化学」合本もごさいます。

お問い合わせ・お申込みは直接弊社へお願いします。