

共役はなぜ起こる？

共役とか共鳴という考え方は有機化学で最も有用な概念の一つですね。その原因を考えたことはありますか？有機化学のテキストは原因までは書いていないし、有機化学者にとっては量子化学の本は、なにが書いてあるのかわからないというのがおおかたの意見だと思います。今回は、この問題をなるべくわかりやすく説明したいと思います。とはいっても、tanuki¹⁾が勝手にわかりやすいと思うので、読まれている方がわかりやすいか否かはわかりません。わからないことがありましたらメールで質問してください。

あらためて説明する必要がないと思いますが、共鳴・共役は次の現象をいいます。

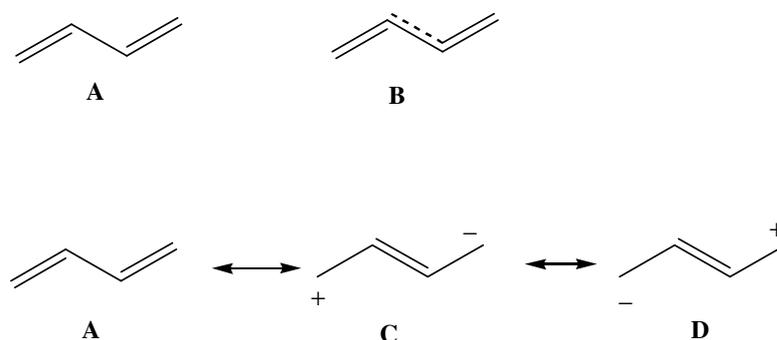
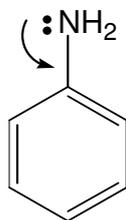


図1 ブタジエンの共鳴 (あるいは共役)

たとえば、ブタジエン (A) では、二重結合のπ電子の一部が一重結合に流れる現象です (B)。有機化学の教科書では、π電子の移動による A, B, C の電子構造の状態が合わさった状態ができると説明しています。この説明は原子価結合法 (Valence bond theory : VB) という量子化学の一方法の結果を借用したものです。単純な疑問は、なぜそんなことが起こる必要があるのかという必然性の問題です。量子化学のテキストにも、ただエネルギーが低下するためだけあって、なぜ下がるかまでは説明されていません。



アニリン分子では、孤立電子対がベンゼン環の方へ流れます (そのためアミノ基の塩基性の度合いは減少しています)。電気陰性度の大きい N 原子から小さい C 原子の方へ移動するのは、有機化学の理論の明らかな矛盾ですね。もちろん有機学では共役構造による説明はありますが、ここではなぜ共役という現象が起こるかということの問題にしているので、それでは説明になりません。

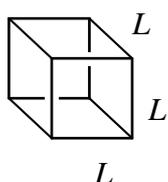
結論を先にいいますと、共鳴・共役の原因は、ハイゼンベルクの不確定性関係という自然の最も基本的な関係式に起因するのです。これだけではおわかりにならないでしょうから、この結論に至る道筋を順序立てて説明します。

1. 電子を狭い空間の中に閉じこめると電子はエネルギーを持つ

何じゃこれは？と思われるでしょうが、事実なのです。古典的（巨視的）に考えるととても不思議な現象です。我々の世界（巨視的世界）では物体を大きな箱に入れようが小さな箱に入れようがその物体の持つエネルギーは不変です。しかし、この当たり前なことが微視的世界では全く異なるのです。電子を狭い空間に閉じこめると電子は大きな運動エネルギーを持ちます。いいかえれば激しく運動するということになります。逆に、電子の存在範囲に制限を加えられなければ電子の運動エネルギーは 0 なのです。電子は運動しない！のです。この不思議な現象は次の議論でわかります。

下の図のような一辺が L の立方体の中に電子を閉じ込めたときの電子の行動は、1 式の方程式（Schrödinger 方程式）に従います。（この方程式の導き方は省略します。）この方程式で ∇^2 はラプラシアンとよばれる演算子、 m は電子の（静止）質量、 h はプランクの定数とよばれる自然の基本定数です。 E は（運動）エネルギー、 ψ は波動関数です。この方程式を解いて電子のエネルギー（ E ）と電子の振る舞いを表す波動関数（ ψ ）を得るというわけです。

この方程式は、大学教養程度の数学知識で解くことができます（解き方は、<http://www.aromaticity.net/Qorg/Tutorial/QOC/Prt1/1-4Wd.pdf> の [箱の中の粒子] をご参照下さい）。箱（立方体）の中に閉じこめられた電子の運動エネルギーは 2 式であたえられます。



$$E\psi(x, y, z) = \frac{-h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 \psi(x, y, z) \quad 1$$

$$E(n_x, n_y, n_z) = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \frac{h^2}{8mV^{2/3}} \quad 2$$

図2 箱に閉じこめられた電子

2 式で V は箱の体積（ L^3 ）です。また、 n_x, n_y, n_z は量子数とよばれるもので、1 式を解く過程で自然に導入される値で、それぞれ独立に 1, 2, 3, ... という自然数を取ります。いまは、 $n_x = n_y = n_z = 1$ の場合だけを考えましょう。

2 式から、箱の体積 V を小さくすると、 E は大きくなることがわかります。逆に V を大きくし無限大にしていくと E 電子の運動エネルギーは 0 に近づきます。系はエネルギーをで

できるだけ減少させようとする傾向がありますので、電子は広がろうとする性質を持つといえます。ですから、 π 電子は一つの二重結合にとどまるより広がった方が系のエネルギーは下がります。また、アニリンの孤立電子対は N 原子上にとどまるよりベンゼン環の中に入った方が系のエネルギーは低下するのです。その低下は電気陰性度に逆らうことによる上昇を上回るのです。

電子を箱に閉じこめた場合どの程度のエネルギーを有するかを実際に計算してみます。2式に、 $n_x=n_y=n_z=1$, $h=6.626 \times 10^{-34} \text{J}\cdot\text{s}$, $m=9.1091 \times 10^{-31} \text{kg}$, $V=1\text{\AA}^3$, それにアボガドロ数 ($6.022 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$) 掛けると、 1\AA^3 の箱の中に電子を閉じ込めるためには 10^4kJ/mol 以上のエネルギーが必要になります。逆に言えば 1\AA^3 の箱に入っている電子は 10^4kJ/mol の運動エネルギーを持っているということになります。

Schrödinger 方程式を解いたら、共鳴・共役は電子が広がろうとする性質に由来することがわかりました。しかし、方程式を解いたらそうなったでは完全な説明にはなりません。さらなる疑問は、なぜ電子は運動の範囲に制限が加えられると運動エネルギーをもつのでしょうか？

2. 不確定性関係と電子の運動エネルギーについて

不確定性関係は次の式の関係式です。ここで、 Δp は運動量の不確定さ、 Δx は位置

$$\Delta p \Delta x \geq \frac{\hbar}{2} \quad \left(\hbar = \frac{h}{2\pi} \right) \quad 3$$

の不確定さを表します。かつて不確定性関係を不確定性原理とよばれていましたが、正しくは「関係」です。

不確定性関係と電子の運動エネルギーの関係を定量的に考察してみよう。話を単純にするため1次元の座標について考えます。x 標座上で長さ L の範囲に閉じこめられた電子の運動量を調べる。 L の中のどこかに電子が存在するので、電子の位置の不確定さは L となります ($L=\Delta x$)。運動量 ($p: p=mv$, m は電子の質量, v は運動速度) は方向性を有するため、観測によって得られる運動量の平均 (\bar{p}) は 0 となります (右向きの運動と左向きの運動の確率が同じで、運動量はベクトル量なので平均を取ると互いに相殺されます。上に付ける横棒は平均値を示します)。運動量の不確定さ (Δp) は運動量の平均値からのずれ $p - \bar{p}$ です。したがって、

$$(\Delta p)^2 = \overline{(p - \bar{p})^2} = \overline{p^2} \quad 4$$

となります。

不確定性関係 $\Delta p \geq \frac{\hbar}{2L}$ を用いると、 $(\Delta p)^2 = \overline{p^2} \geq \left(\frac{\hbar}{2L} \right)^2$ となります。したがって、観測

される運動エネルギーの平均は (\bar{E}) は、

$$\bar{E} = \frac{\overline{p^2}}{2m} \geq \frac{\hbar^2}{8mL^2} \quad 5$$

となります。2式と同じような式が得られました。5式では1次元を扱っているため、2式の $V^{2/3}$ が L^2 に代わっています。

5式をみますと、 $L \rightarrow 0$ のとき、 $\bar{E} \rightarrow \infty$ となります。Lを小さく、すなわち、電子の位置をより正確に確定させるほど（Lを小さくする、いいかえれば、電子の運動範囲を限定するほど）平均の電子の運動エネルギーが増大することを意味します。つまり、電子が狭い範囲にあるとき激しく動き回るという現象は量子論の基本的な関係式である不確定性関係に由来していたのです。それなら不確定性関係の正体は何だろう？その前に粒子と波について考えましょう。

3. 電子の移動は波束の移動である

粒子ですが粒子とは質量を持った物体です。電子は質量を持ちますので、粒子です。巨視的に考えると、粒子が運動しているとき、ある時刻の速度を求めること容易ですので、運動量は確定した値として求めることができます。それが電子のような微視的な系になるとそれができないのです。

波を考えましょう。波は音波、水面を伝わる波、光、などいろいろなものがあります。共通することは、基準位置を中心に前後あるいは上下に何かが振動する（sine関数のグラフを思い出してください）。この何かは水の波のように質量を持つ場合もあるし、光のように質量を持たないものもあります。しかし、この何かは波の媒体であって、波ではありません。波を特徴づけるものは、振動の山と山の距離（波長： λ で表します）、振動には大きさ（振幅： A ）、振動の伝播速度（ u ）です。そのほか、定位置で1秒間に振動する回数（振動数： ν ）も加えます。（波の特徴は A 、 λ 、 u などを用いて数学的関数（ Ψ ）で表し、波動関数とよびます。例、 $\Psi = A \sin 2\pi \left(\frac{x-ut}{\lambda} \right)$ 、 x は座標、 t は時刻。なお、 u 、 λ 、 ν には $u = \lambda \nu$ の関係があります。）

このように、波とは抽象的なもので、具象的な粒子とは相容れないものです。それが、微視的な世界では「粒子は質量をもった波」という形で一体となっているのです。強調したいことは、物質は波なのです。

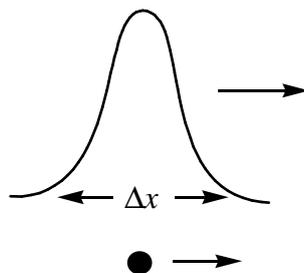


図3 粒子の運動は波束の運動

物質は波であることは実験で確かめられるので、否定できない事実なのです。

当然、粒子の存在しないところには粒子の波は存在しないと考えるのは自然です。粒子の波は粒子の存在位置付近に局所的に存在するのです。この局所的波を波束 (wave packet) といいます。波の概念を用いると、粒子の移動は波束の移動であると解釈されます。

ところで、純粋な波は、波長、速度、振幅によって定まるもので、これらは時間によって変化するものではありません。時刻が経過することによって減衰するような波は、純粋な波ではなくいくつかの種類が重なったものです。同様に波束はいろんな波長の波が合わさった波の束なのです。つまり波束は多くの波の重ね合わせからできており、 Δx が小さくなるほど、波束の波動関数を現すには、それだけ数多くの波動関数が必要となりますのです。フーリエ展開という手法で、10個の sine 関数を用いて波束を作った例を図4に示します。

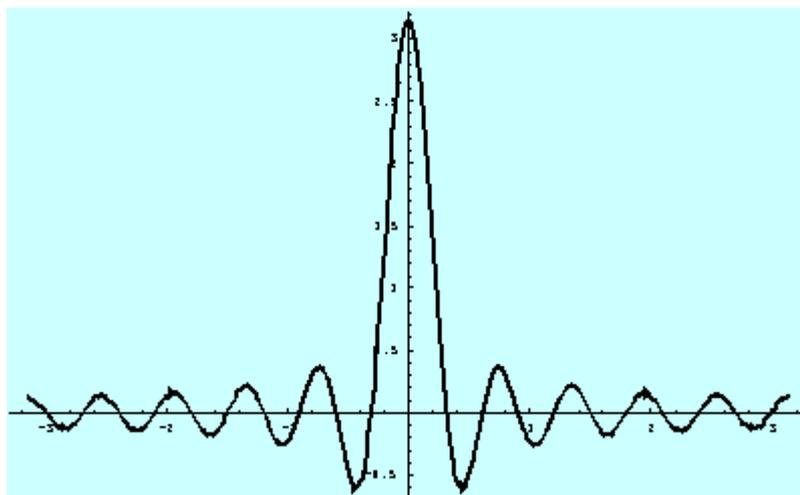


図4 波束は複数の波長の波動関数の和からなる。

4. 不確定性関係の正体

さて、いよいよ不確定性関係の存在理由の解明にはいります。存在範囲が限られた電子の波束 (Ψ^{packet}) は多くの波動関数 (ψ_i) の重ね合わせによって表されることがわかりました。それぞれの波の波動関数を ψ_i とし、波の強さ (振幅) は、一般性を失わずに、

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_i^2 dx = 1 \quad 6$$

となるように統一することができます。これを規格化 (normalize) されているといえます。波動関数が規格化されていないと話が複雑になりますので、一般に、特に断らない限り波動関数は規格化されているものという約束があります。

そうすると、波束の波動関数 (Ψ^{packet}) は ψ_i とその寄与の割合を示す C_i を用い、で表すことができます。

$$\Psi^{packet} = C_1\psi_1 + C_2\psi_2 + C_3\psi_3 + \dots \quad 7$$

7式で、 ψ_1, ψ_2, \dots はそれぞれ振動数 ν_1, ν_2, \dots をまた運動量 p_1, p_2, \dots を有する波の波動関数です。波動関数の2乗は電子の存在確率を表すものと解釈されています。7式の Ψ の2乗を計算します。

$$\left(\Psi^{packet}\right)^2 = (C_1\psi_1 + C_2\psi_2 + C_3\psi_3 + \dots)(C_1\psi_1 + C_2\psi_2 + C_3\psi_3 + \dots) = \sum_i \sum_j C_i C_j \psi_i \psi_j \quad 8$$

電子は空間のどこかに必ず存在しなければならないから、 $\left(\Psi^{packet}\right)^2 dx$ の各位置 (x) についての総和は1となります。積分記号を使って表すと、

$$\int \left(\Psi^{packet}\right)^2 dx = \int \sum_i \sum_j C_i C_j \psi_i \psi_j dx = 1 \quad 9$$

となります。ところで、 $\int \psi_i \psi_j dx$ は $i=j$ のときは1 (規格化)、 $i \neq j$ のときは0です (これを規格直交しているといいます。すべての波動関数は規格直交しているとしても一般性は失われません) ので、

$$\int \left(\Psi^{packet}\right)^2 dx = \sum_i C_i^2 = 1 \quad 10$$

となります。 C_i^2 は波 ψ_i の波束 (Ψ^{packet}) の観測量に対する寄与の割合と解釈されます。そうすると、波束の平均運動量は、

$$\bar{p} = C_1^2 p_1 + C_2^2 p_2 + C_3^2 p_3 + \dots \quad 11$$

となります。この式は、波束の平均運動量は、 p_1 の値を取る確率が C_1^2 、 p_2 を取る確率が $C_2^2 \cdot \dots$ であることを意味します。したがって、 Δp は p_1, p_2, \dots, p_n のうち最大のもの p_{\max} と最小のもの p_{\min} の差ということになります。

平均運動エネルギーは、 $u=\lambda\nu$ および $\varepsilon=h\nu$ の関係をもちいて振動数 ν で表すと、

$$\bar{\varepsilon} = h(C_1^2\nu_1 + C_2^2\nu_2 + C_3^2\nu_3 + \dots) \quad 12$$

になります。

電子の存在位置をより正確に確定するためには多くの種類の波が必要となり、運動量の平均値が大きくなります。また運動エネルギーの平均値も大きくなります。逆に、電子の位置を全く確定しなければ、そのような電子の波は単一の波長の波動関数で表されます。波

長は一定であるため運動量や運動エネルギーも一定です。つまり $\Delta p=0$ 。これが不確定性関係の本質なのです。

まとめると、粒子は波であるため、粒子の存在位置にはある幅がある。その幅を小さくしようとする多くの種類の波長（同じことですが振動数）の波を取り入れる必要となり、このことはいろんな運動量を持つ波を取り入れることですので、粒子の取りうる運動量の可能性はそれだけ多くなる（つまり不確定になる）。

5. まとめ

共鳴・共役はなぜ起こるかその理由は、電子は広がる性質があるためである。なぜ広がるかは、電子は運動範囲を狭められると大きな運動エネルギーをもつためである。大きな運動エネルギーをもつ理由はハイゼンベルグの不確定性関係（原理）という自然の基本法則による。不確定性関係が存在する理由は、物質は波であるからである。

なんだか、すっきりしたと感じませんか？

1. 狸はたまにひとをだましますのでご注意！

参考書等

不確定性関係

量子力学のテキストにもでていますが、わかりやすいものとして、
並木美喜雄著 [不確定性原理] 共立出版 1992.
を推薦できます。

不確定性関係と粒子の運動エネルギー

P. A. Tipler, "Foundations of Modern Physics," Worth Publishers, Inc., New York, 1976, Chap. 5.

フーリエ展開

石村園子著 [すぐわかるフーリエ解析] 東京図書 1996.
春日 隆著 [フーリエ級数の使い道] 共立出版 1993.