

3170 : 交換力 (exchange force)

キーポイント : 交換力は分子間に普遍的に働く反発力である ; 原因は Pauli の原理 ; 分子のファンデルワールス半径

交換力も分子間に普遍的に存在する力で、反発力です。この反発力の主な原因は Pauli の原理です (1320)。分子に分子軌道がありそれを電子がスピンをペアの形で 1 個の軌道に 2 個ずつ占めています (こういう軌道を被占軌道という)。1 つの軌道には、Pauli の原理により 2 個以上の電子は入れません。

分子軌道は空間に広がっています。A 分子と B 分子が近づきそれぞれの被占軌道同士が重なるようになると、互いに相手の被占軌道の中に電子が存在する確率が高くなります。一つの軌道に電子は 2 個以上“絶対”入れませんので、電子は重なり領域を避ける動きをします。これは、電子の運動に制限が加わることに相当しますので、(不確定性原理 (1220) により) 電子のエネルギーは上昇します。A と B が近づく → 系のエネルギーが上昇する → A と B との間の反発力・・・という関係になります。

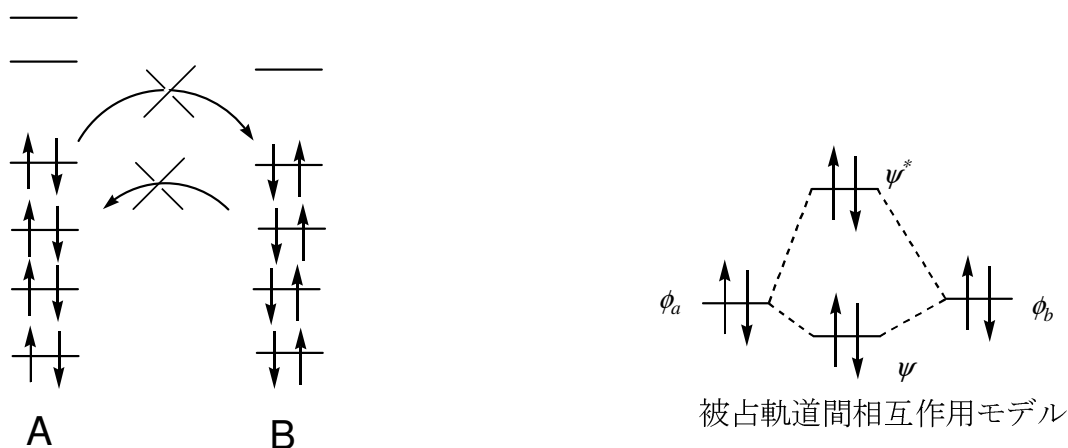


図 1. 交換力. 被占軌道同士が近づくとき電子は相手の領域を避ける行動をとる. 交換力を分子軌道の相互作用で表すと右図のようになる. 相互作用後のエネルギーは上昇する.

交換相互作用を分子軌道相互作用の考え方で表現すると次のようになります。分子 A の (任意の軌道に当てはまりますが、最高非占軌道を考えましょう) 最高被占軌道を ϕ_a 、分子 B のそれを ϕ_b とします。A, B が近づくとき、それらの軌道が相互作用して結合性分子軌道 ψ と反結合性分子軌道 ψ^* ができます。電子が 4 個あるので、それらは、両方の軌道を占有することになります。交換反発エネルギーは、相互作用する前の電子配置 ($\phi_a^2 \phi_b^2$) のエネルギーを基準とすると、相互作用後の状態 ($\psi^2 \psi^{*2}$) のエネルギーが基準値より高くなるという形で現れます。

交換反発エネルギーは大体 1 式で表されます。ここで、分子間距離 R_{AB} は、分子 A と B の平均的

$$V_{AB}^{exchange} = \frac{A}{R_{AB}^m} \quad A: const. \quad 9 < m < 12 \quad 1$$

距離と考えてください。m の値が大きいため、反発エネルギーは分子間距離が近いときにとっても大きくなり、はなれると急に減少します。近距離のみに働くおおきな反発力です。

[分子の van der Waals 距離]

分散力と交換力のみを持つ系はヘリウム (He) 元素です。常温では気体ですが、冷やすと液化します。沸点は -269°C です。絶対温度 (-273.15°C) より高いので、原子間には何らかの相互作用があります。原子は原子価が満たされているため化学結合は形成しません。分散相互作用と交換相互作用によるものとみなされます。

分散相互作用は引力でそのエネルギーは分子間距離の6乗に反比例しますので、交換力よりは遠い距離でも引力があります。図2に示すように、分散力と交換力のエ

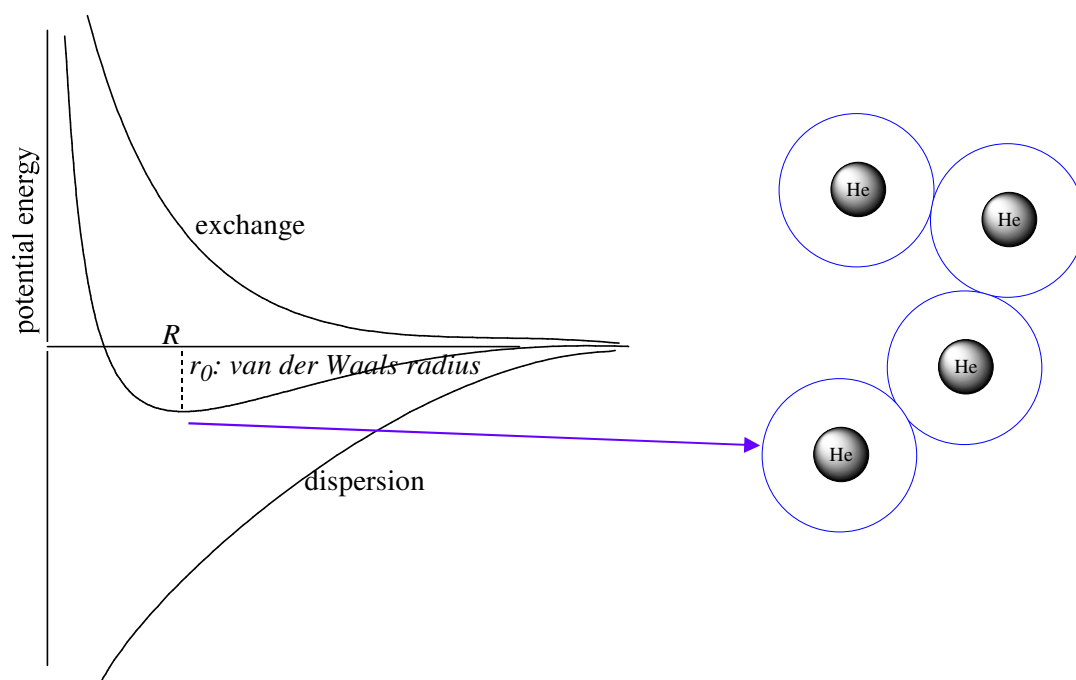


図2. 分散と交換相互作用エネルギーの合計値はある分子間距離で最少を示す。この距離を分子のファンデルワールス半径という。

ネルギーを合わせると、あるところで最小値を示します。気体状の多くの He 原子は互いにこの距離を保っています。この距離を分子のファンデルワールス半径といいます。