

## 水素“H”原子と重水素“D”原子の電気陰性度はどっちが大きい？

今回は、オマケとして水素“H hydrogen”原子と重水素“D Deuterium”原子の電気陰性度はどちらが大きいかについての講義をします。ただ、すごく難しいので伝えきれなかったらゴメン。

原子にはだいたい同位体が存在します。高校化学の教科書や資料でよくある同位体の説明としては、同位体どうしの質量は異なるものの化学的性質はほぼ同じくらい、でしょうか。でもそれって本当なのでしょうかね。原子の同位体の違いで、物性が変化することを“同位体効果 isotope effect”と言います。そこで、同位体効果の1つとして、電気陰性度の同位体効果について講義したいと思います。

まず、直観で考えてみてください。互いに同位体であるH原子とD原子とでは、原子半径はどちらが大きいでしょうか？また、電気陰性度はどちらの方が大きな値を持つでしょうか？なんとなく、D原子の方が質量は大きいから、引力とかも大きそうだし原子半径は小さいのかなって気がするかな。また、D原子の方が質量は大きいので、引力も大きくなるのなら電気陰性度は大きいのかなって、ところでしょうか。答えは最後のお楽しみで。

これまでの講義の中で、有効核電荷が大きく原子半径の小さい原子は大きな電気陰性度を示すことはわかりましたかね。同位体は原子核にある中性子の数が異なるだけで、陽子数は一緒です。電子数も一緒ですね。つまり、H原子とD原子の場合、有効核電荷はどちらも同じ値になるので、**H原子とD原子のどちらの原子半径が小さいのか**さえ分かれば電気陰性度の大小の答えが出ますね。

同位体どうしは単に質量が異なるだけではなく、勿論、化学的性質も変わります。質量の大きな原子ならば同位体があったとしても、直観的には同位体効果はそれほど大きくないのかなって気がしませんか。H原子とD原子はどうでしょう？H原子とD原子は質量がちょうど2倍異なるので、同位体効果が大きいのはわかりますね。そもそも原子の化学的性質は何により引き起こされるのかというと、もちろん電子です。化学結合には電子が関与しているし、化学反応でも電子が関与しています。これまでの講義でお話したイオン化エネルギー、電子親和力、電気陰性度もすべて電子が関与していましたね。ということは、電子がどのように関与しているのか、電子の動きを理解すれば化学的性質も理解できるということです。大学に行けば学部学科によっては、また研究室によっては分子軌道法 Molecular Orbital method “MO法”を学びます。MO法とは、電子の動きを調べる方法のことです。詳しくは言いませんがすごく難しいです。でも、それに触れて一部でも理解できるとなんかすごく賢くなった気になるので楽しみにしててください。ここではMO法に

ほんのちょっとだけ触れます。MO法で電子の動きを調べるためには、1つの近似が必要です。それはボーンオッペンハイマー近似 Born–Oppenheimer approximation “BO 近似” といいます。この近似は、原子核は電子よりはるかに重いので、原子核は地面みたいに固定されていて電子はそのまわりで運動しているとして扱うというものです。動いているのは電子なのでその動きだけを考えれば原子の化学的性質はわかりますよねってところです。しかしながら、同位体効果を考えるときはそもそも BO 近似ができません。同位体どうしの原子で異なるものは中性子の数だけです。電子の数も陽子の数も一緒です。したがって、化学的性質を議論するには、電子の動きだけでなく**原子核の動きも考慮しなければならない**ということです。またちょっと難しいのですが、原子核の“揺らぎ”に着目すれば原子核がどのような状態になっているのかがわかります。またまた、難しい言葉を使いますね。ハイゼンベルクの不確定性原理 Heisenberg uncertainty principle という法則があります。私たちが存在している大きな世界で成り立っている古典力学 classical mechanics（あるいはニュートン力学 Newtonian mechanics）の世界には直接的には関係ありません。その原理は、本当に微小な世界で成立する量子力学の支配する世界で成立するものです。でもその小さな世界でしか成り立たない原理によって、私たちの生活が成り立っているのも事実です。本当に不思議ですね。その小さな世界では、極めて小さな物質が超高速で運動しているため、私たちの住んでいる世界ではありえないようなことが起こっています。とても小さな原子の世界を想像してください。以前の講義で取り扱った“電子雲”は不確定性原理が原因でできたものだといった内容でしたね。原子核の周りを運動している電子はすごく早く動いているため、電子の速さとその瞬間における電子の位置を同時に決められなくて、それらを同時に調べても何となくのことしかわからないといった原理が働いています。それが不確定性原理でしたね。

繰り返しになりますが、原子は原子核と電子からできています。原子核が中心にあって、電子はその周りに存在している。これまでの講義の内容は、原子核を中心にして電子が動いているというのが大前提だったと思いませんか？その思い込みのような大前提が BO 近似というものです。でも原子核を中心として電子が動いているというのは原子核から見ればそうですが、逆に電子から見たら原子核が動いているようにしか見えませんよね。そのような考え方，“相対的”な考え方が必要になります。つまり、BO 近似ができないというのは、相対的に考えなければならないということです。そして、不確定性原理によると、質量の小さい粒子ほど、その粒子の速さとその粒子のいる場所を同時に特定しにくくなります。

ここで、H原子とD原子の原子核を想像してみます。D原子に比べH原子の原子核の方が軽いので、不確定性原理による“揺らぎ”がより起こりやすいと考えられます。D原子とH原子の原子核の大きさを考えてみると、その揺らぎのため、H原子の原子核の方がボヤーっと大きくなります。H原子の原子核が丸い風船だとすると、上下左右に超高速で揺れているため、残像により大きくなるという感じです。揺らぎをある平均値からのずれとして考えると、重い粒子と軽い粒子が超高速で振動していた場合、軽い粒子の方が平均値からのずれが大きくなる気がしませんか。平均値とエラーバーの関係みたいなものです。直観でしか伝えることができませんが、それを“揺らぎ”であると考えてください。D原子に比べH原子の原子核の方がその揺らぎが大きいので、H原子の原子核半径は、D原子の原子核半径よりも大きくなります。伝わりましたか。さあもうちょっとです。それではH原子とD原子の原子半径はどちらが小さいでしょうか？原子核の正電荷“+”と電子の負電荷“-”のクーロン力に関してはH原子とD原子は同じ値です。原子核はH原子の方が大きくてD原子は小さいでよかったですよね。したがって、**H原子よりD原子の方が原子半径は小さくなる“H原子>D原子”**ということです。

ということは最初の質問である“H原子とD原子では、電気陰性度はどちらが大きな値になるでしょうか？”の答えは、“D原子”です。Paulingの電気陰性度の具体的な数値は、H原子は2.2、D原子は2.26です。どうでしょう。電子雲、イオン化エネルギー、電子親和力、電気陰性度の講義を理解できた皆ならば、今回の講義についてこられたと思います。このような長い文章を読んで考えられることはとても重要なことです。この講義の長文を見られるようになったということで、自信を持ってくださいね。