

2024年度分子科学 追加資料

分子間の相互作用

ファンデルワールス相互作用 → 閉殻分子間の引力相互作用
分子間距離 r に対して $1/r^6$ で依存
物質が完全につぶれて原子核が密集した状態にならないように反発相互作用も働く

反発相互作用 → クーロン反発
パウリの原理に従い隣り合う分子種のオービタルが重なり合う領域には電子が入れないことから生じる

部分電荷の間の相互作用

分子内の原子は部分電荷を持つ
電荷が真空中で離れたところにあるとした場合、クーロンの法則に従い、引き合ったり反発しあったりする。

$$V = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Q_1 と Q_2 は部分電荷、 r はその間の距離
分子の他の部分や他の分子が電荷と電荷
の間にある場合、相互作用の強さを弱める
可能性あり。

$$V = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon r}$$

とする。 ϵ は電荷の間にある媒質の
誘電率。

誘電率は通常 $\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$ で記述し、真
空の誘電率の倍数として表す。→

ϵ_r は比誘電率

媒質の影響は非常に大きい場合が
ある。水では $\epsilon_r = 78$ であり、バル
クの水で隔てられた2個の電子の
ポテンシャルエネルギーは真空中
にあった場合に比べて2ケタ小さ
くなる。

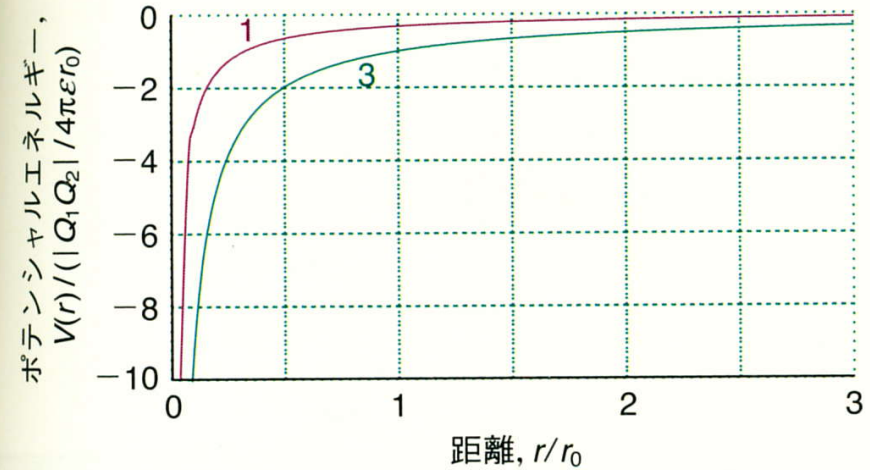


図8.1 反対電荷の間のクーロンポテンシャルとその間の距離への依存性。二つの曲線は比誘電率が異なる場合に相当する ($\epsilon_r=1$ は真空, $\epsilon_r=3$ はある流体)。

電気双極子モーメント

電気双極子は距離 R だけ離れた二つの電荷 $+q$ （ここまでは $+Q$ と表記していた）と $-q$ （ここまでは $-Q$ と表記していた）からできている。電荷の配置はベクトル μ で表す。

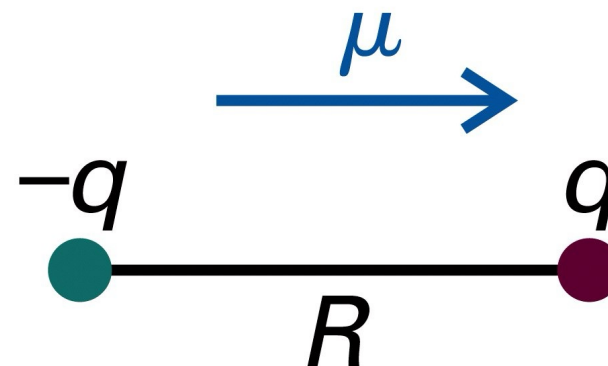
$$\mu = qR$$

双極子モーメントのSI単位は Cm である。
非SI単位では D （デバイ）で記載される。

$$1D = 3.33564 \times 10^{-30} Cm$$

1 Electric dipole

Marginal 18-1
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula



極性分子 → 永久双極子モーメントを持つ分子
→ 分子内の原子にある部分電荷から生じる
→ 電気陰性度の違いなどの結合の特性から生じる

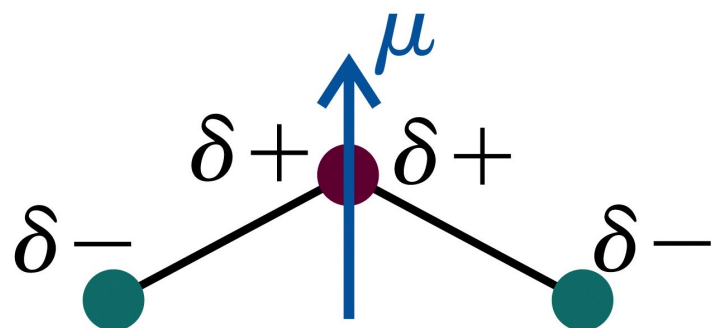
無極性分子 → 電場の中に置くと誘起双極子モーメントを持つようになる。
→ 電場により分子の電子分布と原子核の位置にずれが生じた結果
→ 誘起モーメントは、電場が取り除かれれば消滅する

極性分子も同様に外部電場の影響により双極子モーメントが一時的に変化する

全ての異核二原子分子 → 極性分子

多原子分子が極性かどうかは分子の対称性が重要な要素となる。
対称性は分子中の原子が同じ原子であるか以上に重要。

等核の多原子分子（3つ以上）では対称が低くて、原子が非等価な位置にあれば極性であり得る。（例 O_3 ）



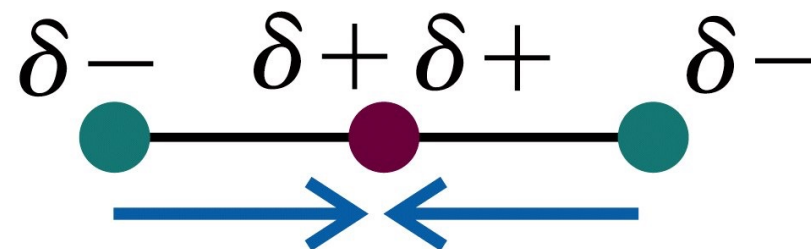
2 Ozone, O_3

Synoptic table 18.1* Dipole moments 双極子モーメント (μ) と分極率体積 (α')

	μ/D	$\alpha'/(10^{-30} \text{ m}^3)$
CCl_4	0	10.5
H_2	0	0.819
H_2O	1.85	1.48
HCl	1.08	2.63
HI	0.42	5.45

* More values are given in the *Data section*.

Table 18-1
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition



3 Carbon dioxide, CO_2

1,4-ジクロロベンゼンは大きさが等しい逆向きの2個のC-Cl
モーメントで相殺される。→ 無極性

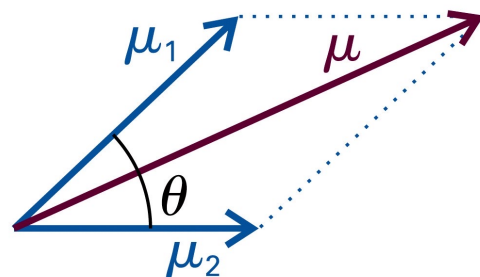
1,2-ジクロロベンゼンは 60° の角をなして2個の双極子モー
メントを合成した近似に等しい

互いになす角 θ の二つの双極子モーメント μ_1 と μ_2 を合成した
 μ_{res} は近似的に

$$\mu_{res} \approx (\mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1\mu_2 \cos \theta)^{1/2}$$

であり、二つの双極子モーメントの大きさが等しければ
単純化され

$$\mu_{res} \approx 2\mu_1 \cos \frac{1}{2}\theta$$



4 Addition of dipole moments

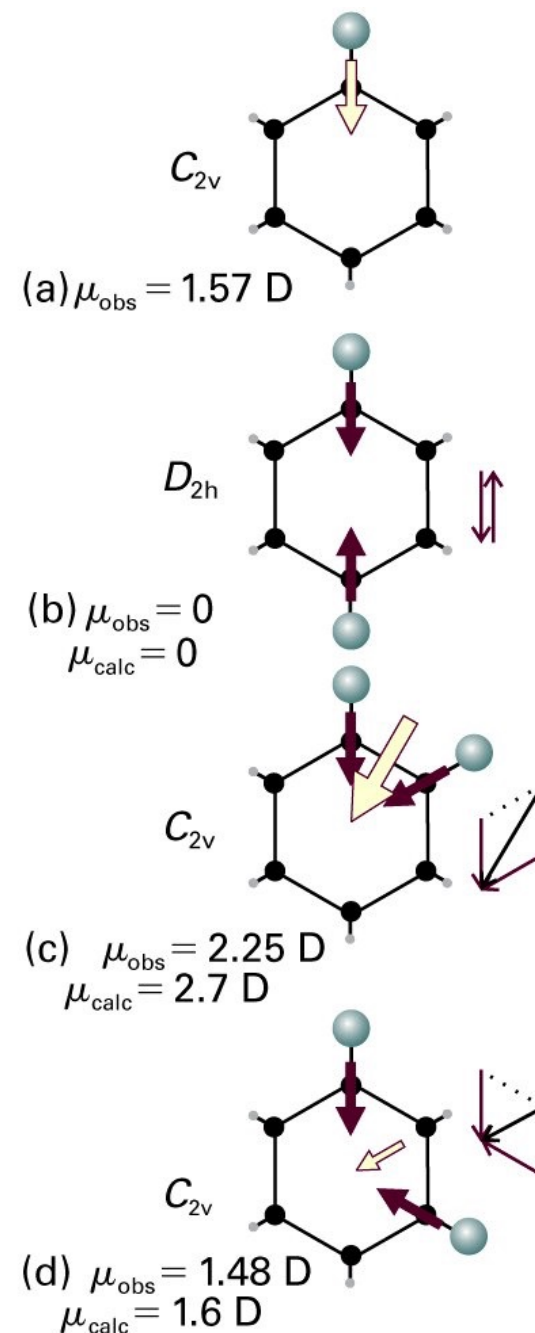


Figure 18-1
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

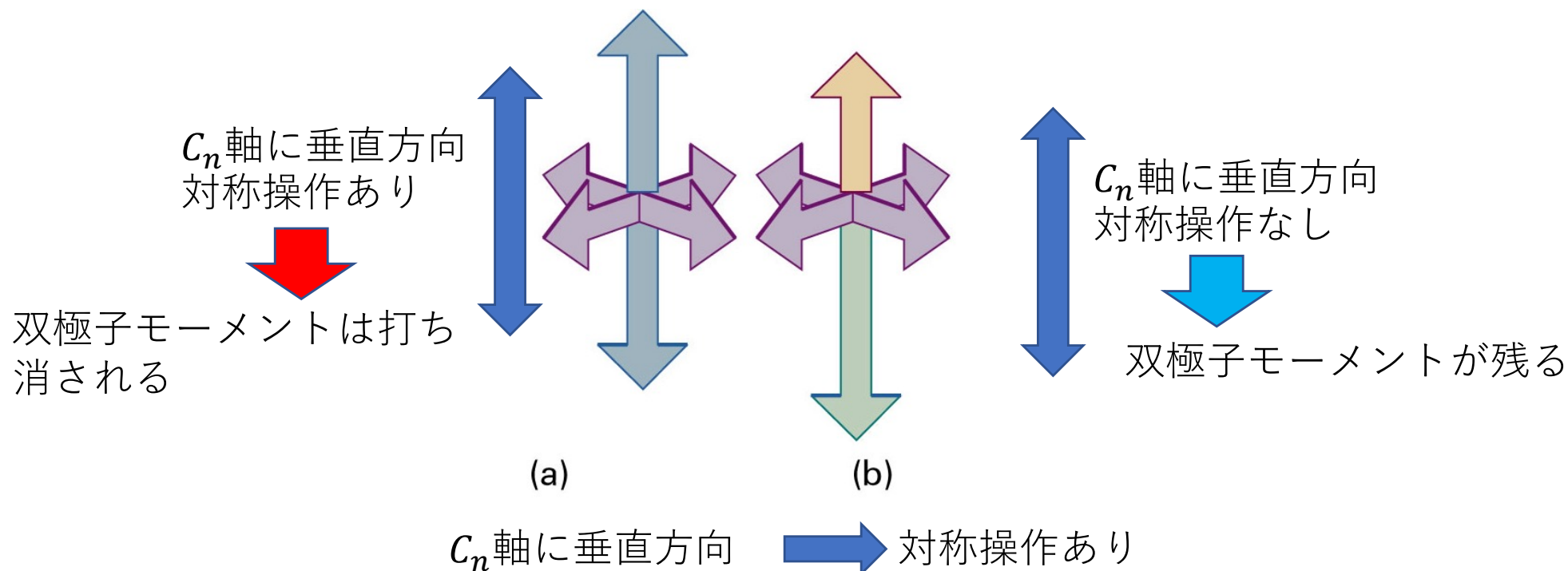
永久電気双極子モーメントをもつ分子 → 極性分子と呼ぶ

分子が C_n 群に属しており、 $n > 1$ であれば

→ 軸に垂直な、ある一方向では軸から分子の末端方向に向かって双極子が存在しても分子の対称性から逆向きの双極子により打ち消される

→ 双極子モーメントは生じない

C_n 軸に沿う方向に対する対称操作が無い場合 → 双極子モーメントが残る



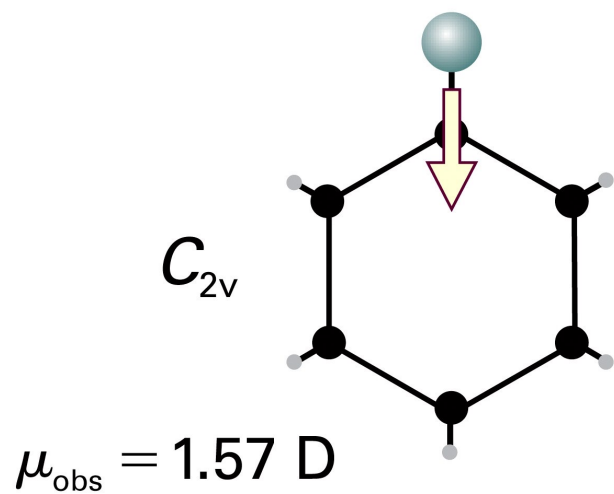


Figure 18-1a
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

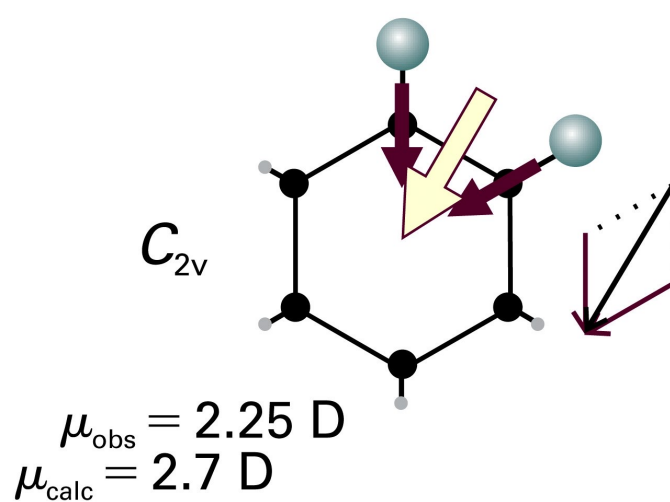


Figure 18-1c
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

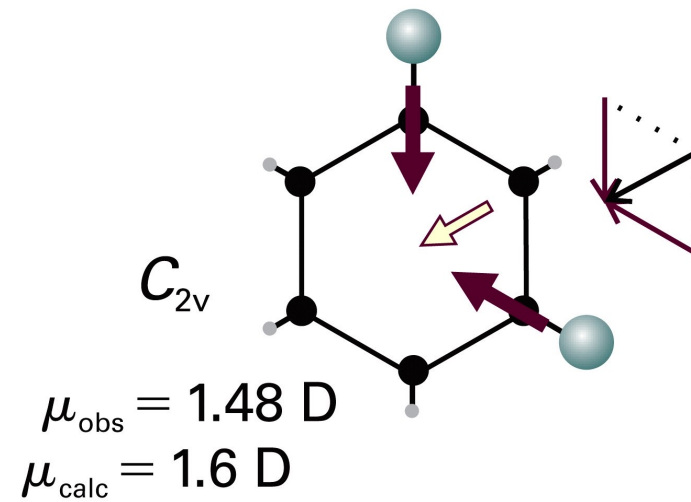


Figure 18-1d
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

C_n や C_{nv} が極性分子となり得る

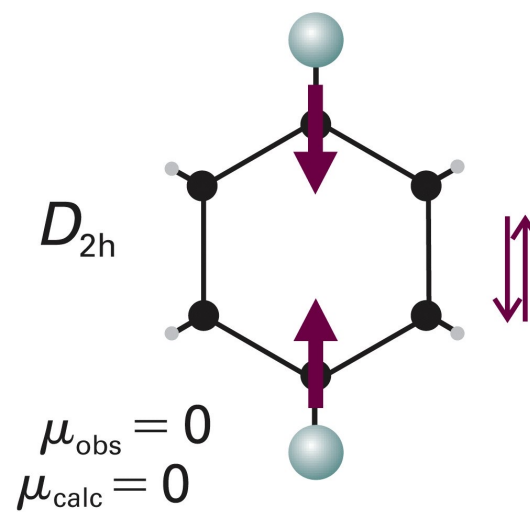
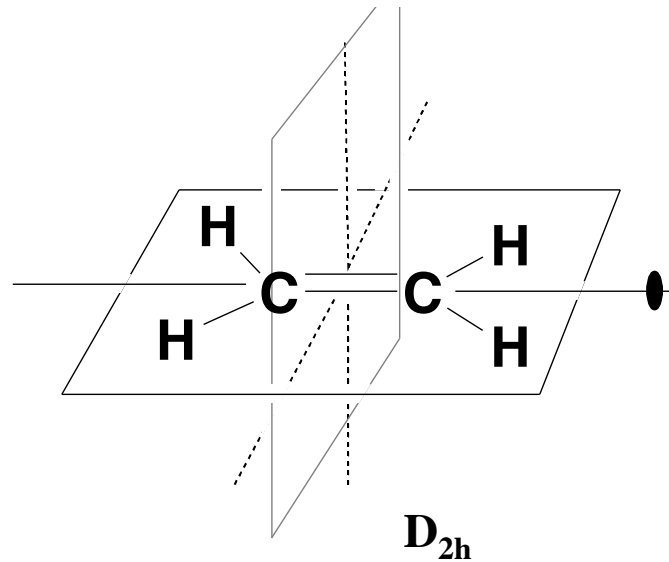
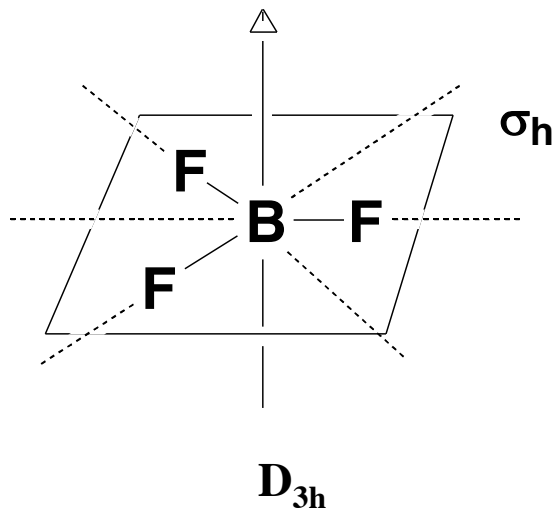


Figure 18-1b
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

D_n, D_{nh}, D_{nd}

n 回主軸1本とこの C_n に垂直な2回軸を n 本持つ分子は D_n 群に属する
分子がさらに水平鏡面を持つと D_{nh} となる

D_{nh} 群： D_n 群の要素をもち、主軸（ C_n 軸）に垂直な σ_h を有する分子



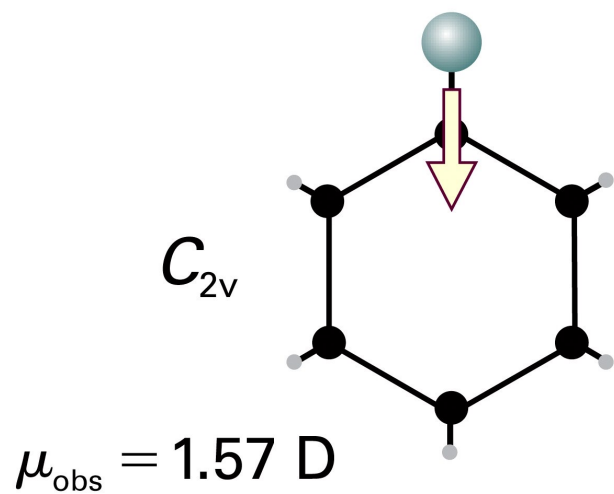


Figure 18-1a
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

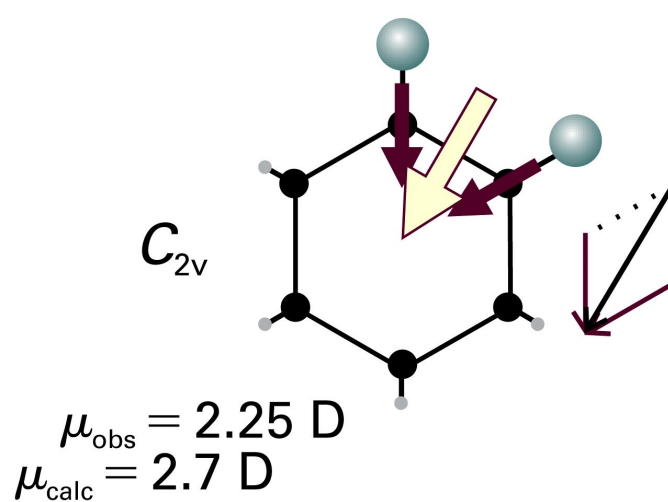


Figure 18-1c
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

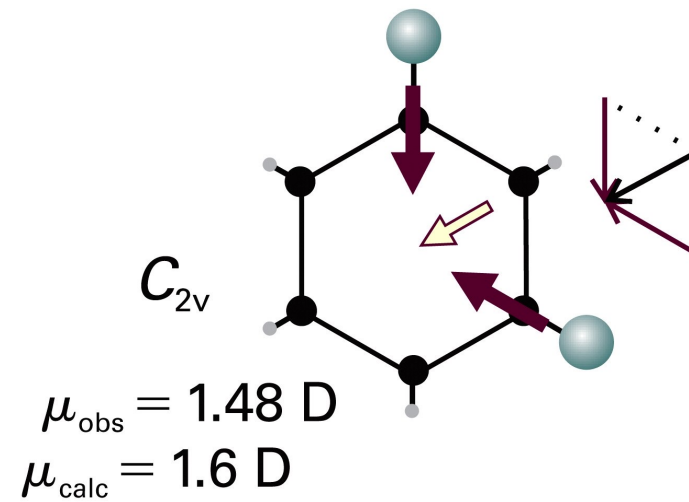


Figure 18-1d
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

C_n や C_{nv} が極性分子となり得る

D_{nh} は無極性分子

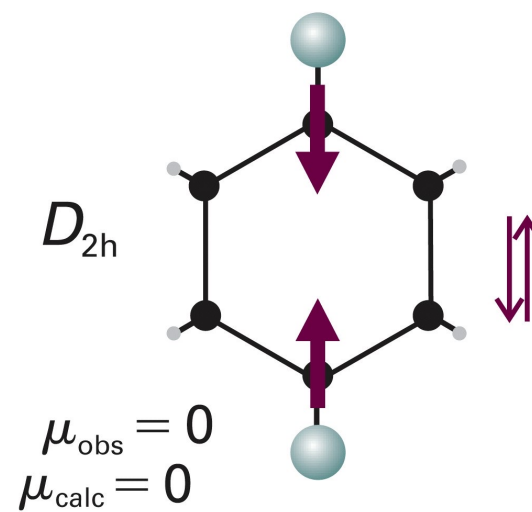


Figure 18-1b
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

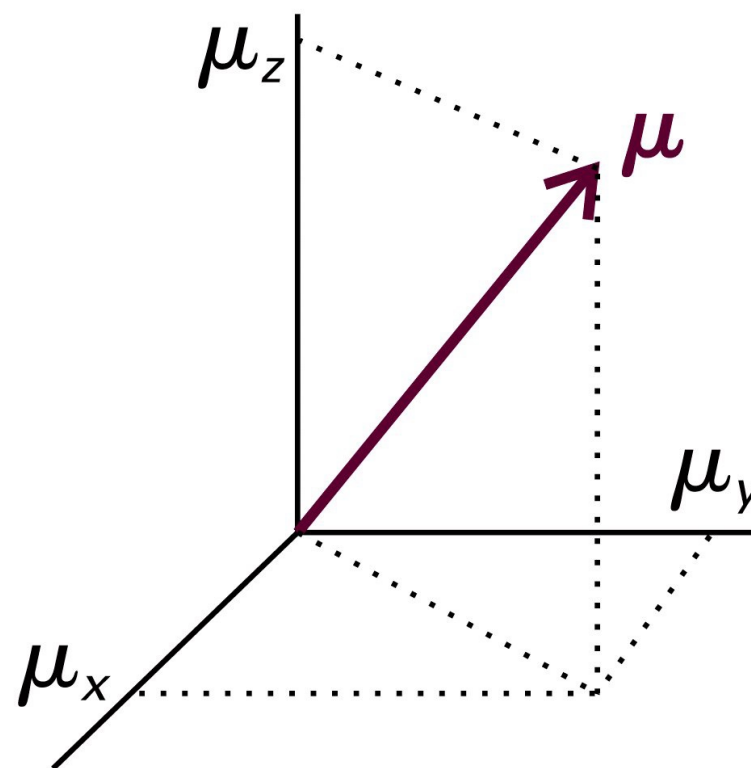
双極子モーメントの計算では全原子について部分電荷の位置と大きさを考慮する必要がある。

x 成分を計算するには、各原子にある部分電荷を知り、分子内にある1点を基準とし、原子の x 座標を知り、総和をとればよい。

$$\mu_x = \sum_j Q_j x_j$$

- Q_j は原子 j の部分電荷、 x_j は原子 j の x 座標
- この和は分子内の全ての原子についてとる
- y 成分、 z 成分も同様な式で計算
- 電気的中性な分子ではどこをとってもよい
- x, y, z 成分についての関係は

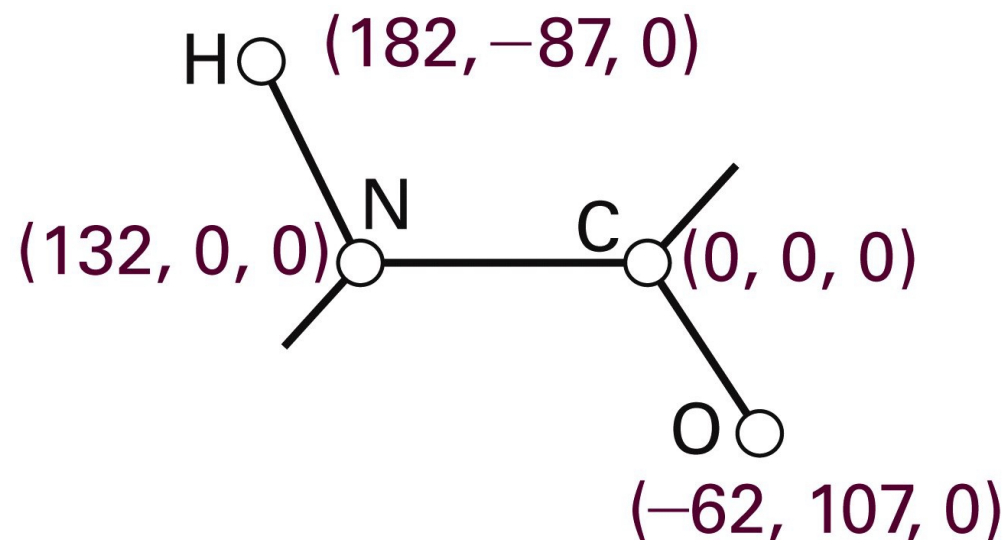
$$\mu = \left(\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2 \right)^{1/2}$$



Unnumbered figure pg 622
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

例題

図のような部分電荷をもつ分子に原子位置($x, y, z : pm$ 単位)を示してある。この図を参考にアミド基の電気双極子モーメントを計算し、図中に双極子モーメントを描きなさい。



5 Amide group

$$\begin{aligned}
\mu_x &= (-0.36e) \times (132[pm]) + (0.45e) \times (0[pm]) + (0.18e) \times (182[pm]) + (-0.38e) \times (-62[pm]) \\
&= 8.8e[pm] \\
&= 8.8 \times (1.602 \times 10^{-19}[C]) \times (10^{-12}[m]) \\
&= 1.4 \times 10^{-30}[Cm]
\end{aligned}$$

これは $\mu_x = +0.42D$

$$\begin{aligned}
\mu_y &= (-0.36e) \times (0[pm]) + (0.45e) \times (0[pm]) + (0.18e) \times (-87[pm]) + (-0.38e) \times (107[pm]) \\
&= -56e[pm] \\
&= -9.0 \times 10^{-30}[Cm]
\end{aligned}$$

これは $\mu_y = -0.27D$

$$\mu_z = 0.0D$$

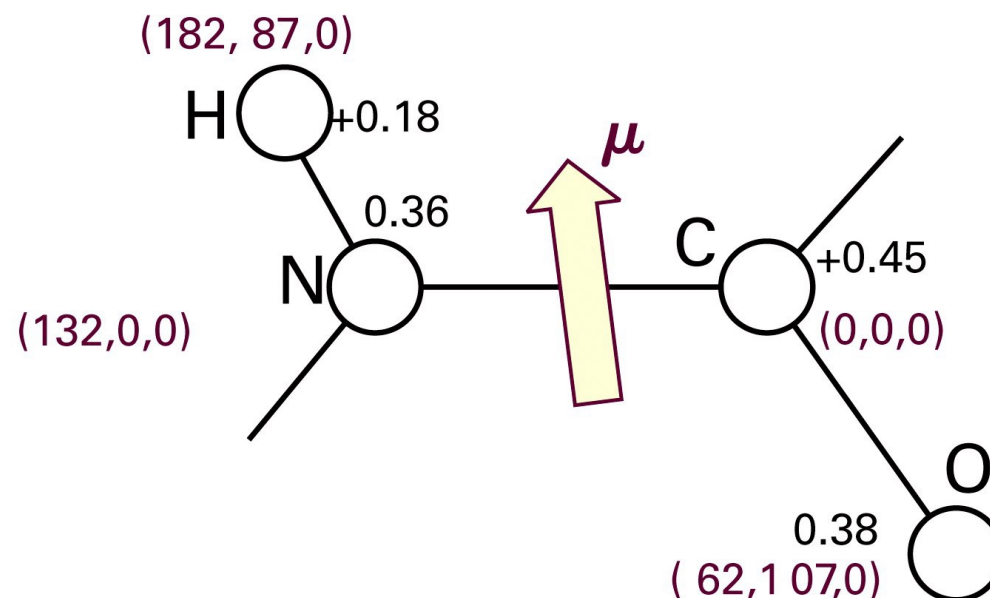
$$\mu = \left\{ (0.42D)^2 + (-0.27D)^2 \right\}^{1/2} = 0.50D$$

$$\mu = \left\{ (0.42D)^2 + (-2.7D)^2 \right\}^{1/2} = 2.7D$$

答え

双極子モーメントの大きさ 2.7D

方向 (0,0,0)から(0.42, -2.7, 0)への方



6

Marginal 18-6
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

双極子モーメントの向きは長さが2.7Dの矢印を
x, y, Z成分が(0,0,0)から(0.42, -2.7, 0)となるよう
に置けばよい。
この時ベクトルは4つの原子の中心に置くこと。