

3180 : 静電相互作用 (electrostatic interaction)

キーワード : 永久双極子 ; 誘起双極子 ; 双極子能率 ; デバイとその量の意味

電気陰性度の異なる原子の結合などにより分極を持った分子が多数存在します。分極の実態を**双極子 (dipole)** といいます。分極した分子は一つ双極子で、常に分極しているのが**永久双極子 (permanent dipole)** とよびます。一方、分極のない分子でも、外部から電場を与えられると、電位の高い方 (正に帯びている方) に分子内の電子が移動し、分子は分極します。このようにしてできた双極子を**誘起双極子 (induced dipole)** とよびます。まず、双極子を理解し、静電相互作用は、静電相互作用を永久双極子-永久双極子相互作用と永久双極子-誘起双極子相互作用に分けて考えましょう。

[双極子と双極子能率]

永久双極子を持つ化合物は、 H_2O , HCl , HF , アルコール類, カルボン酸類, ・ ・ とたくさんあります。多くの分子には電気陰性度の異なる原子の結合が含まれますから、双極子を持たない分子の方の数は少ないです。双極子を持たない分子の例は H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 , CO_2 ・ ・ などです。同じ原子同士の結合は電気陰性度が同じですので、双極子は生じませんが、異なる原子の結合を持つものでも双極子を持たない分子もあります。まずこの問題を考えましょう。

永久双極子の原因は結合する原子の電気陰性度の差によります。双極子の大きさを**双極子能率 (d : dipole moment)** といい、分離した電荷 Q (スカラー量) \times 方向をもった距離 r ($d = rQ$) で定義され、大きさと方向を持つベクトル量です。双極子能率はベクトル量ですので、分子内で分極があっても相殺する形になると、合計として 0 が観測されます。たとえば、 CO_2 分子は $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ の構造ととり、それぞれの C と O の結合では電子は電気陰性度の大きい O 側に引き寄せられ、 $\text{C}^{\delta+}-\text{O}^{\delta-}$ の形に分極しますが、2つの CO 結合の分極方向が逆ですので相殺され、双極子能率は 0 となります。 H_2O は双極子能率 (1.85D) を持ちます。このことは、 H_2O は一直線構造でないことを示します。

双極子能率の単位はメートル・クーロン [mC] ですが、あまりにも大きい単位ですので、その $\frac{1}{3.3356} \times 10^{-30}$ 倍を 1 デバイ [D] とします¹⁾。この量は、 1 \AA ($=10^{-10}\text{m}$) の距離の間で、電子 1 個分の電荷が正負に分極したときの分極の大きさに相当します。もともとはその量をもって 1D と定義したのです。

すでに述べたように、双極子生成の最大の原因は結合原子の電気陰性度の差です。その実例をハロゲン化水素で見てください。表 1 にハロゲン化水素の電気陰性度の差 (X_A-X_B) と双極子能率 (μ) を示します。電気陰性度の差が大きくなるにしたがって、 μ の値が大きくなるのがわかります。

表 2. 電気陰性度の差 X_A-X_B と双極子能率 (μ : 単位 D)

分子	HF	HCl	HBr	HI
X_A-X_B	1.78	0.96	0.76	0.46
μ	1.82	1.03	0.83	0.45

以上述べた双極子は分子が恒久的に持っているもので、永久双極子とよばれる所以です。

[永久双極子－永久双極子相互作用]

永久双極子を持つ分子が集合した場合、分子間に分散力と交換力以外に、双極子同士の相互作用が加わります。静電的な引力ですので、いろんな形の結合が考えられます。

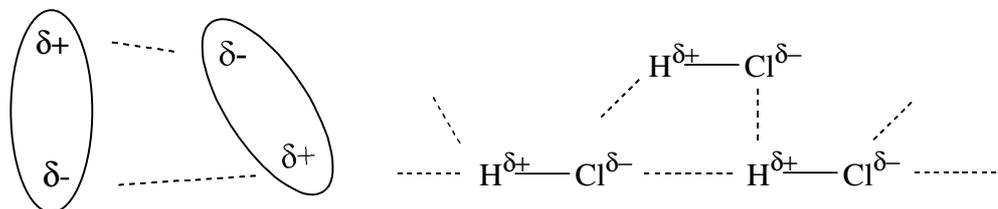


図 1. 永久双極子－永久双極子相互作用の模式図

詳細は述べませんが、永久双極子－永久双極子相互作用の大きさはエネルギーとして、1 式で与えられることが知られています²⁾。

$$E^{dipole-dipole}(R) = -\frac{2}{3} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{(\mu_A \mu_B)^2}{kTR^6} \quad 1$$

ここで、 ϵ_0 は真空誘電率、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度です。分子 A と B の双極子能率の積の 2 乗 $(\mu_A \mu_B)^2$ に比例し、距離 (R) の 6 乗に反比例します。

[永久双極子－誘起双極子相互作用]

静電気の実験で、摩擦で帯電させたプラスチックの下敷きを、紙切れなど電氣的に中性な軽い小物体にかざすとそれらは吸い上げられます。これは、正に帯電したものを電氣的に中性な物体に近づけるとその物体の中の電子が正側によせられ、寄せられた部分は負に帯電します（もちろん、電子の少なくなった部位は正に帯電します）。正と負の間で静電力が発生します。

これと同様なことが分子でも起こります。永久双極子をもつ分子が分極の無い分子に近づくと、分極の無い分子でもその中の電子が分極し、双極子ができます（図 2）。このようにして生成した双極子を誘起双極子とよびます。

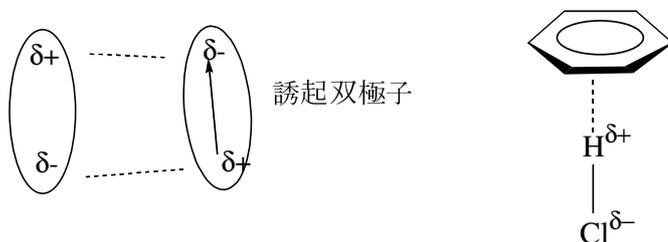


図 2. 誘起双極子の生成。ベンゼンは塩化水素 (HCl) を比較的良好に吸収します。その原因は HCl の永久双極子とベンゼンの誘起双極子の相互作用です。

永久双極子－誘起双極子相互作用の大きさは、A は永久双極子を持つ分子、B は中性分子とし、それらの相互作用のエネルギーは 2 式で与えられます²⁾。

$$E^{\text{dipole-induced}}(R) = -\frac{1}{8\pi^2\epsilon_0} \frac{\mu_A^2 \alpha_B}{R^6} \quad 2$$

-
- 1) なぜ、このような奇妙な定数をかける理由は、単位 D は歴史的に cgs 単位系で用いられたからです。
 - 2) 詳しくは、アトキンス (P.W.Atkins), 物理化学, 千原, 中村訳, 東京化学同人, 第 22 章を参照。