

Part 3. 分子の極性と磁性

9 分子の極性

9.1 電気双極子モーメント

$-q$ から q へ向かうベクトル μ

$$\mu = |\mu| = qr \quad (9.1)$$

単位: D (デバイ) = 3.33564×10^{-30} C m

$1 \text{ D} = 10^{-18} \text{ Fr cm}$, $1 \text{ Fr} = 10 \text{ C} / c_0 [\text{cm s}^{-1}] = 3.33564 \times 10^{-10} \text{ C}$

cf.) $1 \text{ \AA}$ 離れた $-e$ と $e \rightarrow 4.80321 \text{ D}$

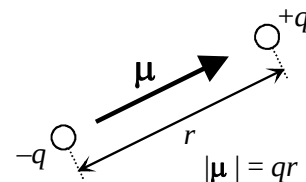


図 9.1 電気双極子モーメント

[永久双極子]

・外部電場がなくても存在

異核二原子分子 AB で、

$$\mu / \text{D} \sim \Delta\chi = |\chi_A - \chi_B| \quad (9.2)$$

χ : 電気陰性度

[誘起双極子]

・電場 E によって誘起される

$$\mu^* = \alpha E \quad (9.3)$$

α : 分極率 $[\text{C V}^{-1} \text{ m}^2 = \text{F m}^2]$

LUMO 低 $\rightarrow \alpha$ 大

分極率体積

$$\alpha' = \frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0} \quad (9.4)$$

ϵ_0 : 真空の誘電率 $[\text{F m}^{-1}]$

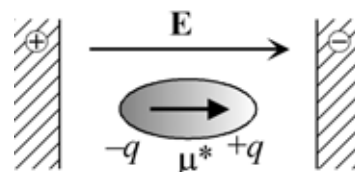


図 9.2 誘起双極子

9.2 マクロな物性 - 誘電率

[分極]

単位体積あたりの平均電気双極子モーメント

$$P = \langle \mu \rangle N \quad (9.5)$$

$\langle \mu \rangle$: 平均双極子モーメント, N : 分子数密度

・分子はランダム配向 $\rightarrow$ 外部電場なしで流体 (多くの固体) で $P = 0$

[高周波電場中の分極]

〈配向分極〉分子配向が電場に追従 (分子回転) $< 10^{11} \text{ Hz}$

〈変形分極〉原子核位置が電場に追従 (振動) $< 10^{13} \text{ Hz}$

〈電子分極〉電子分布が電場に追従 (分子の分極率)

[誘電率]

r 離れた 2 電荷 q_1, q_2 の相互作用ポテンシャル

$$V = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon r} \quad (9.6)$$

ϵ : 誘電率 $[\text{F m}^{-1}]$

比誘電率

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (9.7)$$

静電容量 (コンデンサ) との関係

$$\epsilon_r = \frac{C}{C_0} \quad (9.8)$$

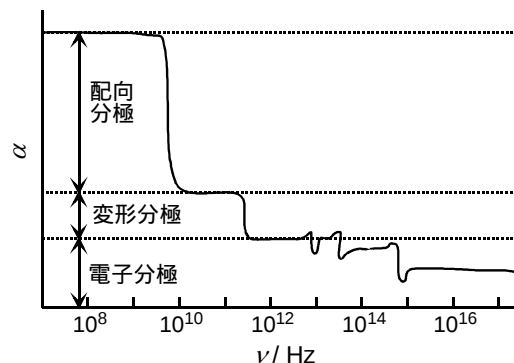


図 9.3 高周波電場による分極

〈ミクロな量との関係〉

Debye の式

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \frac{\rho P_m}{M} \quad (9.9)$$

 P_m : モル分極 [$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$], M : モル質量 [kg mol^{-1}], ρ : 密度 [kg m^{-3}]

$$P_m = \frac{N_A}{3\varepsilon_0} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \quad (9.10)$$

 α [F m^2], ε_0 [F m^{-1}]
Clausius-Mossotti の式 (μ を無視)

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \frac{\rho N_A \alpha}{3M\varepsilon_0} \quad (9.11)$$

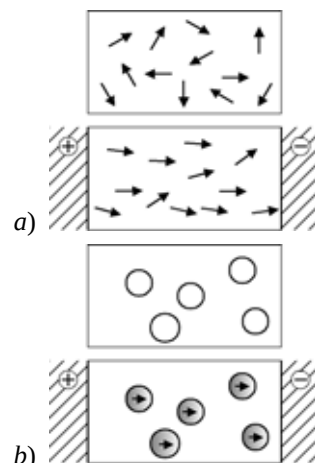


図 9.4 分極への

a) μ の寄与b) α の寄与

9.3 光学物性

[屈折率]

$$\text{cf.) スネルの法則 } \frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_2} = \frac{n_2}{n_1}$$

真空中の光速 c_0 と媒質中の光速 c の比

$$n_r = \frac{c_0}{c} \quad (9.12)$$

誘電率との関係

$$n_r = \varepsilon_r^{1/2} \quad (9.13)$$

問題 9.1

以下に示す、水蒸気の蒸気圧における比誘電率 ε_r の測定値から Debye 式を仮定して、 H_2O 分子の双極子モーメント μ [D] と分極率体積 α' [$\text{\AA}^3 = 10^{-30} \text{m}^3$] を求めよ。

(完全気体を仮定してよい)

温度 / °C	蒸気圧 / atm	ε_r
80	0.467	1.00305
100	1.000	1.00587