

III. 分子間相互作用

9. 分子の極性

9.1 ミクロな極性

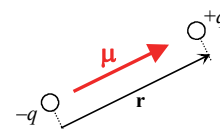
〈永久双極子モーメント〉

$$\mu = q\mathbf{r} \quad (9.1)$$

単位: D (デバイ) = 3.33564×10^{-30} C m

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

$1 \text{ \AA}$ 離れた $-e$ と $e \rightarrow 4.80321 \text{ D}$, $1 \text{ D} = 0.20819 e \text{ \AA}$



永久双極子モーメント

〈誘起双極子〉

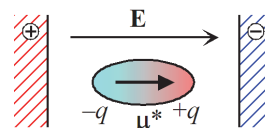
$$\mu^* = \alpha E \quad (9.2)$$

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

分極率体積

$$\alpha' = \frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0} \quad (9.3)$$

ϵ_0 : 真空の誘電率 [F m^{-1}]



誘起双極子

9.2 マクロな物性

〈誘電率 ϵ 〉

単位: F m^{-1}

電荷 q_1, q_2 の相互作用ポテンシャル

$$V = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon r} \quad (9.4)$$

比誘電率

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = \frac{C}{C_0} \quad (9.5)$$

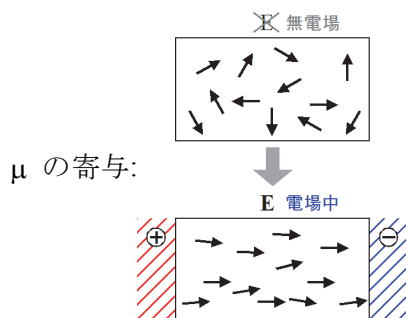
C: 静電容量

〈屈折率〉

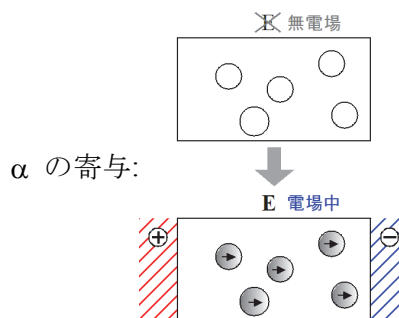
$$n_r = \frac{c_0}{c} = \epsilon_r^{1/2} \quad (9.6)$$

c_0 : 真空中の光速 c : 媒質中の光速 *Maxwell 方程式から導かれる

分極への μ と α の寄与



μ の寄与:



α の寄与:

〈Debye の式〉

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{\rho P_m}{M} \quad (9.7)$$

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}]

$$P_m = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3k_B T} \right) \quad (9.8)$$

$$\left[\begin{array}{l} (9.7) \text{ と組み合わせると} \\ \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{\rho N_A}{3M\epsilon_0} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3k_B T} \right) \end{array} \right] \quad (9.8')$$

〈Clausius-Mossotti の式〉

[無極性分子・高周波電場(光)]

(9.8) の μ の項がなくなる (高周波では分子配向は電場に追従できない)

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{\rho N_A \alpha}{3M\epsilon_0} = \frac{4\pi\rho N_A \alpha'}{3M} \quad (9.9)$$

問題 9.1

H₂O の可視光周波数における分極率体積は $\alpha' = 1.48 \text{ \AA}^3$ である。水の屈折率 n_r を求めよ。水の密度は $\rho = 0.997 \text{ g cm}^{-3}$ (25 °C) である。

$$n_r = \epsilon_r^{1/2} \quad (9.6)$$

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{4\pi\rho N_A \alpha'}{3M} \quad (9.9)$$

* 必要であれば以下を用いよ。

N_A (アボガドロ定数) = $6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$,

M_H (H 原子の標準モル質量) = 1.008 g mol^{-1} , M_O (O 原子の ") = $15.999 \text{ g mol}^{-1}$.

(解)

(9.9) 式の右辺を A とおくと、 $\epsilon_r = \frac{2A+1}{1-A}$. (9.6) から $n_r = \left(\frac{2A+1}{1-A} \right)^{1/2}$. 水について

$$A = 4 \times 3.1416 \times 0.997 \cdot 10^3 \times 6.0221 \cdot 10^{23} \times 1.48 \times 10^{-30} / (3 \times 18.015 \cdot 10^{-3}) = 0.20661,$$

$$n_r = [(2 \cdot 0.20661 + 1) / (1 - 0.20661)]^{1/2} = (1.7812)^{1/2} = 1.33_{46}$$

[答] $n_r = 1.33$