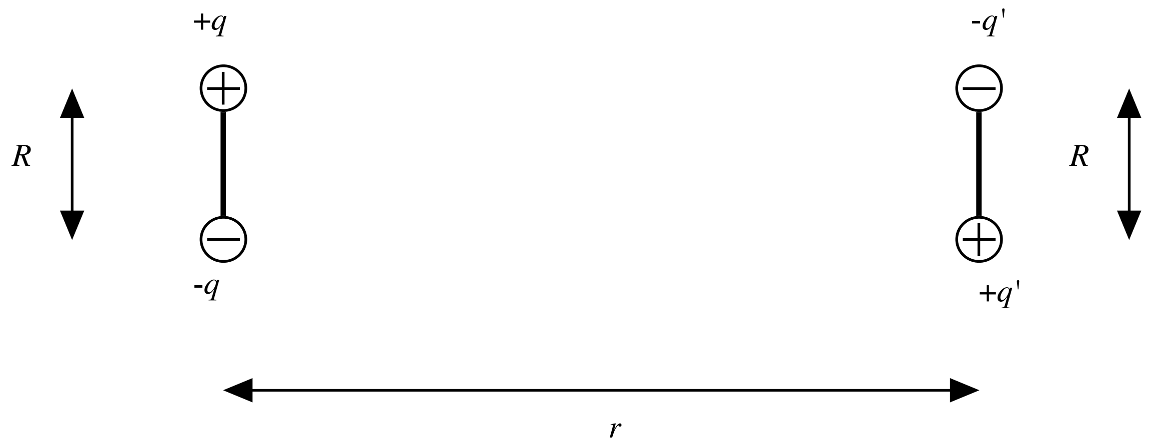
2007年7月19日改訂

６．原子の間に働く力（２）　ー分子間力ー
Interatomic forces (2) - intermolecular force -

６ー１　分子間力，ファンデルワールス力
Intermolecular force, Van der Waals force

分子間力あるいはファンデルワールス力について少し説明しておきます。まず永久双極子と永久双極子の間の相互作用について考えます。水分子などのいわゆる「極性分子」では永久双極子が存在します。

永久双極子の間に働く力は以下のように説明できます。



上の図のように，２つのそれぞれ $p=qR$，$p'=q'R$ のモーメントを持つ永久双極子があったとします。右側の双極子の負電荷が，左側の双極子の正電荷から受ける力をベクトルで表すと，

$$\vec{f}_{+-}=\left(-\frac{qq'}{4\pi\varepsilon r^2},0\right)=\frac{qq'}{4\pi\varepsilon}\left(-\frac{1}{r^2},0\right),$$

右側の双極子の負電荷が，左側の双極子の負電荷から受ける力をベクトルで表すと

$$\vec{f}_{--}=\left(\frac{qq'}{4\pi\varepsilon\left(r^2+R^2\right)}\cdot\frac{r}{\sqrt{r^2+R^2}},\frac{qq'}{4\pi\varepsilon\left(r^2+R^2\right)}\cdot\frac{R}{\sqrt{r^2+R^2}}\right)$$

$$=\frac{qq'}{4\pi\varepsilon}\left(\frac{r}{\left(r^2+R^2\right)^{3/2}},\frac{R}{\left(r^2+R^2\right)^{3/2}}\right)$$

と書けるので，右側の双極子の負電荷は左側の双極子から合わせて

$$\vec{f}_{-}=\frac{qq'}{4\pi\varepsilon}\left(\frac{r}{\left(r^2+R^2\right)^{3/2}}-\frac{1}{r^2},\frac{R}{\left(r^2+R^2\right)^{3/2}}\right)$$

の力を受けます。同じように右側の正電荷が左側の双極子から受ける力は

$$\vec{f}_+ = \frac{qq'}{4\pi\varepsilon}\left(\frac{r}{\left(r^2+R^2\right)^{3/2}}-\frac{1}{r^2},-\frac{R}{\left(r^2+R^2\right)^{3/2}}\right)$$

なので，右側の双極子が左側の双極子から受ける力は

$$\vec{f} = -\frac{qq'}{2\pi\varepsilon}\left(\frac{1}{r^2}-\frac{r}{\left(r^2+R^2\right)^{3/2}},0\right) = -\frac{qq'}{2\pi\varepsilon r^2}\left(1-\frac{1}{\left(1+R^2/r^2\right)^{3/2}},0\right)$$

$$= -\frac{qq'}{2\pi\varepsilon r^2}\left(1-\left(1-\frac{3R^2}{2r^2}+\cdots\right),0\right)$$

$$\to \left(-\frac{3qq'R^2}{4\pi\varepsilon r^4},0\right) = \left(-\frac{3pp'}{4\pi\varepsilon r^4},0\right) \quad (R\to 0)$$

です。ポテンシャルは

$$\phi(r) = -\frac{qq'}{2\pi\varepsilon}\int_r^\infty\left(\frac{1}{x^2}-\frac{x}{\left(x^2+R^2\right)^{3/2}}\right)dx = -\frac{qq'}{2\pi\varepsilon}\left[-\frac{1}{x}+\frac{1}{\left(x^2+R^2\right)^{1/2}}\right]_r^\infty$$

$$= -\frac{qq'}{2\pi\varepsilon}\left[\frac{1}{r}-\frac{1}{\left(r^2+R^2\right)^{1/2}}\right] = -\frac{qq'}{2\pi\varepsilon}\cdot\frac{\sqrt{r^2+R^2}-r}{r\sqrt{r^2+R^2}} = -\frac{qq'}{2\pi\varepsilon}\cdot\frac{R^2}{r\sqrt{r^2+R^2}\left(\sqrt{r^2+R^2}+r\right)}$$

$$= -\frac{pp'}{2\pi\varepsilon r\sqrt{r^2+R^2}\left(\sqrt{r^2+R^2}+r\right)}$$

と書けます。$R\to 0$ の極限では

$$\phi(r) = -\frac{pp'}{4\pi\varepsilon r^3}$$

です。つまり，永久双極子－永久双極子の間の相互作用を表すポテンシャルは双極子間距離 r の -3 乗に比例します。

つぎに，極性分子と無極性分子の間の相互作用を考えます。極性分子は永久双極子を持っているので，無極性分子の位置で電場が発生します。この電場の強さ E は，電荷が受ける力の強さ f_- (または f_+) を電荷の値 q' で割ったものなので，前の結果から

$$E = \frac{qR}{4\pi\varepsilon\left(r^2+R^2\right)^{3/2}} \to \frac{p}{4\pi\varepsilon r^3} \quad (R\to 0)$$

となります。無極性分子は極性分子の作る電場にさらされているので，その電場の強さに比例した誘起双極子

$$p' = \alpha' E = \frac{\alpha' p}{4\pi\varepsilon r^3}$$

が生じます。ここで α' は無極性分子の分極率です。したがって，永久双極子と誘起双極子の間の相互作用を表すポテンシャルは

$$\phi(r) = -\frac{pp'}{4\pi\varepsilon r^3} = -\frac{\alpha' p^2}{16\pi^2\varepsilon^2 r^6}$$

となります。永久双極子－誘起双極子の間の相互作用を表すポテンシャルは双極子間距離 r の -6 乗に比例します。

電子が軌道運動していると考えると，無極性分子であっても瞬間的には電荷に偏りが生じていて，永久双極子を持つとみなすことができます。そのために無極性分子間でも永久双極子－誘起双極子の間の相互作用と同様の相互作用が生じると考えることができて，分子間距離 r の -6 乗に比例するポテンシャルで表されるような引力が働きます。これが分散力（ファンデルワールス力）です。

６－２　多重極子モーメント
Multipole moment

二酸化炭素のような分子は，永久双極子モーメント permanent dipole momentは持っていませんが，極性 polarity がまったくないかというと，そうとも言い切れません。二酸化炭素のような分子は四重極子モーメント quadrupole moment を持っています。

メタンは双極子モーメントも四重極子モーメントも持っていませんが八重極子モーメント octupole moment は持っています。

局所的な電荷分布が遠方でつくる静電ポテンシャルを距離の逆数 $\dfrac{1}{r}$ で展開すると，

$$\phi(r) = \frac{1}{4\pi\varepsilon}\int \frac{\rho(r')}{|r - r'|}dv'$$

$$= \frac{1}{4\pi\varepsilon}\left(\frac{q}{r} + \frac{\vec{p}\cdot\vec{r}}{r^3} + \sum_{i,j}\frac{Q_{i,j}r_i r_j}{2r^5} + \cdots\right) = \frac{1}{4\pi\varepsilon}\left(\frac{q}{r} + \sum_{i}\frac{p_i r_i}{r^3} + \sum_{i,j}\frac{Q_{i,j}r_i r_j}{2r^5} + \cdots\right)$$

ただし，

$$\vec{p} = \begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \end{pmatrix},\quad \vec{r} = \begin{pmatrix} r_1 \\ r_2 \\ r_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

と表されます。ここで

$q = \int \rho(r')dv'$ ：電荷（単極子モーメント）

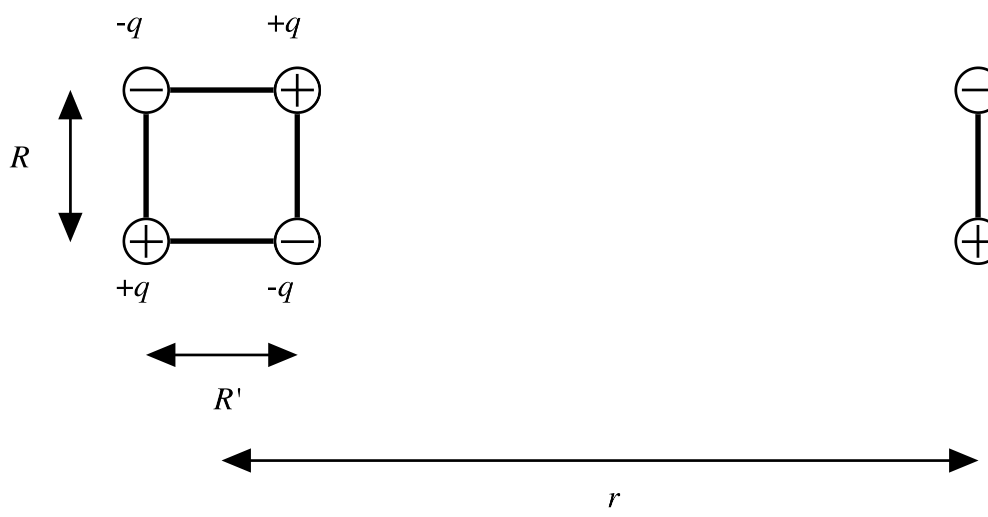
$\vec{p} = \int \vec{r}'\rho(\vec{r}')dv'$ ：双極子モーメント

$Q_{ij} = \int\left(3r_i' r_j' - \delta_{ij}r'^2\right)\rho(\vec{r}')dv'$ ：四重極子モーメント

と呼ばれます。電荷が作る静電ポテンシャルは距離 r の -1 乗に比例します。双極子モーメントの作るポテンシャルは距離 r の -2 乗に比例し，四重極子モーメントの作るポテンシャルは距離 r の -3 乗に比例します。

これらのことは，例えば，ある電荷が作る静電ポテンシャルの中に別の電荷をおくと，距離 r の -1 乗に比例するポテンシャル，r の -2 乗に比例する力を受けることを意味しています。双極子の作る静電ポテンシャルの中に電荷をおけば r の -3 乗に比例する力を受け，四重極子の作る静電ポテンシャルの中に電荷をおけば r の -4 乗に比例する力を受けます。

逆に，電荷が作る静電ポテンシャルの中に双極子を置いた場合には r の -3 乗に比例する力を受けます。双極子が作る静電ポテンシャルの中に別の双極子をおいた場合には r の -4 乗に比例する力を受け，双極子が作る静電ポテンシャルの中に四重極子をおいた場合には r の -5 乗に比例する力を受けることになります。



右側の双極子が左側の四重極子から受ける力の強さは $R \to 0$ のとき

$$f = -\frac{3q^2R^2}{4\pi\varepsilon(r - R'/2)^4} + \frac{3q^2R^2}{4\pi\varepsilon(r + R'/2)^4}$$

$$= -\frac{3q^2R^2\left[(r + R'/2)^4 - (r - R'/2)^4\right]}{4\pi\varepsilon\left(r^2 - R'^2/4\right)^4} = -\frac{3q^2R^2\left(4r^3R' + rR'^3\right)}{4\pi\varepsilon\left(r^2 - R'^2/4\right)^4} \to -\frac{3q^2R^2R'}{\pi\varepsilon r^5}$$

ポテンシャルは

$$\phi(r) = -\frac{p^2}{4\pi\varepsilon(r - R'/2)^3} + \frac{p^2}{4\pi\varepsilon(r + R'/2)^3} = -\frac{p^2\left[(r + R'/2)^3 - (r - R'/2)^3\right]}{4\pi\varepsilon\left(r^2 - R'^2/4\right)^3}$$

$$= -\frac{p^2\left[\left(r^3 + 3r^2R'/2 + 3rR'^2/4 + R'^3/8\right) - \left(r^3 - 3r^2R'/2 + 3rR'^2/4 - R'^3/8\right)\right]}{4\pi\varepsilon\left(r^2 - R'^2/4\right)^3}$$

$$= -\frac{p^2\left(3r^2R' + R'^3/4\right)}{4\pi\varepsilon\left(r^2 - R'^2/4\right)^3} \to -\frac{3p^2R'}{4\pi\varepsilon r^4}$$

と書けます。したがって，永久四重極子－永久双極子の間の相互作用を表すポテンシャルは距離 r の -4 乗に比例します。

永久双極子に誘起される四重極子の大きさが電場を位置座標で微分したものに比例すると考えれば，距離 r の -4 乗に比例するので -8 乗に比例するポテンシャルがあると考えられます。