

分子間力 intermolecular force

分子と分子との間に働く力をいう。一般に分子は、きわめて近づいたときは反発する力を及ぼし合うが、すこし離れていると、互いに引力を及ぼし合い、この両者が重なり合っている。このうちの反発力は、交換反発力とクーロン反発力によって生ずるもので、主として近距離で強く働くので近距離力ともいう。引力はファン・デル・ワールス力（主として分散力）によってかなり遠くまで強く働くので、遠距離力ともいう。距離 r にある分子間力のポテンシャルは、

$$-\frac{\mu}{r^m} + \frac{\nu}{r^n}$$

のような式で表される。実測値では $m=6$ 、 $n=8\sim 12$ である。 μ (ミュー) と ν (ニュー) とは、それぞれの物質によって決まる定数である。

この式の第 1 項は引力、第 2 項が反発力を表している。

距離が近くなれば (r が小さくなれば) 第 2 項が強いきいてくるし、遠くになると (r が大きくなれば) 第 1 項のほうが強いきいてくることになる。

ファン・デル・ワールス力 van der Waals' force

分子間力の引力部分のなかで、もっとも普遍的な引力をいい、分散力ともいう。

理想気体の状態方程式は $pV=RT$ で表せるが、実在の気体はこの式に従わない。

そこで、オランダのファン・デル・ワールスは次のような補正式 (ファン・デル・ワールスの状態方程式) を提出した。

$$(p + a/V^2)(V - b) = RT$$

ここで、 R 、 p 、 V 、 T はそれぞれ気体定数、気体の圧力、体積、絶対温度を示し、 a 、 b は気体の種類による定数である。とくに、 a は分子間に働く普遍的引力を仮定して導かれる。

ファン・デル・ワールス力の語源はこの式に由来する。 a/V^2 は内部圧 **internal pressure** とよばれ、「分子間相互の力」があることを示している。

この力の本質は、量子力学に基づいて次のように説明された。

すなわち、ドイツ生まれのアメリカの理論物理学者である F・ロンドンは「すべての原子・分子間に働く力は、静電相互作用である」として、これを引力と斥力とに分け、原子または分子間の距離を r としたとき、斥力は r^{-12} に、引力は r^{-6} に比例することを導いた。

ここで、静電的相互作用には、

- [1] 電子の運動による瞬間的な電荷分布の偏り、
- [2] 永久双極子による効果、
- [3] 多重極子による相互作用、などがある。

このうち、分子間相互作用のもっとも大きいのは双極子どうしの相互作用で、水のように分子間に水素結合をもつ分子がその代表例である。

また、イギリスの理論物理学者レナード・ジョーンズは、原子または分子の間に働く相互作用の位置エネルギーを r のべきで表した。

$$U = \frac{\alpha}{r^m} - \frac{\beta}{r^n}$$

ここで、 α 、 β は係数で、第 1 項が斥力、第 2 項が引力を表す。一般に $m=12, n=6$ である。この係数からわかるように、斥力は r が小さいとき大きく、引力は分子間の距離が大きくとともに働いている。前者を近接力、後者を遠達力ということがある。

これらの相互作用は大別して、

- (1) 分子の分極率による相互作用—分散力（ファン・デル・ワールス力の中核をなす）
- (2) 永久双極子どうしや永久双極子と誘起双極子との相互作用による配向力
- (3) 温度に依存しない誘起効果、に分類され、それぞれの値がいくつかの分子について求められている。

ファン・デル・ワールス力の係数 a の小さいものは、分散力によって説明され、一方、分子間相互作用の大きいアンモニアのような場合、配向力・誘起力とも大きいことがわかる。

これは、分子が大きい永久双極子をもつことに起因している。

双極子 dipole

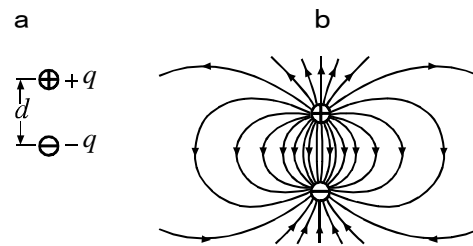
大きさが等しく符号が反対の二つの単極 $+q$ 、 $-q$ の組みを考えて、 $-q$ から $+q$ への位置ベクトルを M 、 M の長さを m とする。 $q \rightarrow \infty$ 、 $m \rightarrow 0$ のときにベクトル $p = q \cdot M$ の大きさ p が一定に保たれるなら、この単極の組みを双極子とよび、 p を双極子のモーメントという。双極子は周囲の空間に双極子場をつくる。それは位置 r で定まるポテンシャル $= p \cdot r / r^3$ から一意的に導かれる。これを双極子ポテンシャルとよぶ。以上は数学的定義であるが、物理的にはかならずしもこのような単極の対(ついで)が現実に対応しているわけではない。どんな系でも、電荷分布のようすにかかわらず、そこからある程度以上隔たった場所で前記と同一のポテンシャルで定まる場が観測されれば、これを一つの双極子と考えて取り扱うことができる。一般に、電荷の分布が空間的または時間的に一定の向きをもつ場合、その電荷分布は双極子場をつくる。空間的な向きの場合、双極子は電場であって、電荷分布を電気的双極子と考えることができる。時間的な向きの場合、すなわち電流のように電荷分布が動いている場合には双極子場は磁場であって、このような系を磁気双極子と考えることができる。対称性の低い分子は一般に電気双極子である。このように分子の構造に起因するものを永久双極子という。これに対して、分子や原子に外部から電場をかけて電子の空間分布をゆがめることによって発生する双極子を誘起双極子という。多くの素粒子は、その内部のようすが未知であるけれども、周囲に磁気的な双極子場をつくっているのを、これを磁気双極子と考えることができる。素粒子の磁気双極子は、素粒子の種類によって定まった固有のモーメントをもっており、とくにスピンとよばれる。

電気・電磁双極子

(1) 電気双極子

大きさが等しく符号が反対の二つの電荷が並ぶ配置を電気双極子という(図1のa)。

図1—電気双極子の概念(a)と電場の形(b)

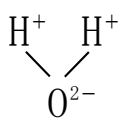


単に双極子といった場合には電気双極子を指すことが多い。

二つの電荷を $+q$, $-q$, 電荷間の間隔を d とするとき, 積 $p=qd$ を双極子モーメントという。

$-q$ から $+q$ へ向く長さ p のベクトル \mathbf{p} もよく用いられ, これも双極子モーメントと呼ばれる。双極子がクーロンの法則に従ってつくる電場の形を図の b に示す。

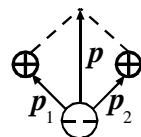
電場の強さは双極子モーメント \mathbf{p} に比例し, また双極子から離れると, 双極子からの距離の3乗に反比例して減少する。いろいろな電荷分布の中で, 単一の点電荷に次いで簡単な分布が電気双極子である。塩化水素 H^+Cl^- のように正負のイオンからなる2原子分子は電気双極子の例である。



水分子のような三つ以上の電荷の分布の場合でも, 全電荷が0ならば, この分布をいくつかの双極子モーメント $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots$ の集りとみることができる。

ベクトル和 $\mathbf{p}=\mathbf{p}_1+\mathbf{p}_2+\dots$ をこの分布の双極子モーメントという(図2)。

図2—双極子モーメントのベクトル和



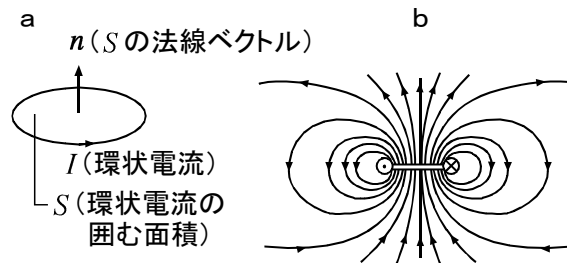
全電荷が0であれば分解が可能で $\mathbf{p}=\mathbf{p}_1+\mathbf{p}_2$ で表せる。

直線状のアンテナは, 各瞬間におけるその上の電荷分布が双極子型であるため, ダイポール(=双極子)アンテナと呼ばれる。双極子モーメントが時間的に変化(振動)すると, 電磁波が放射される。これを双極子放射と呼ぶ。

(2) 磁気双極子

図3の a のような環状電流がビオ=サバールの法則に従ってつくる磁場(図の b)は、環状電流から離れたところでは、電気双極子がつくる静電場(図1の b)と同じ形をもつ。すなわち、磁場の源としての環状電流は、電場の源としての電気双極子とほぼ同じ役割をする。そのため環状電流を磁気双極子と呼ぶ。電流を I 、環状電流が囲む面の面積を S とするとき、積 $m=IS$ を磁気(双極子)モーメントという。ベクトルとして考えるときは、長さ m をもち、環状電流が囲む面の法線 n の方向を向くベクトル m を磁気モーメントという。電気双極子による電場と磁気双極子による磁場の対応は、双極子モーメント p を m でおきかえれば得られる。原子の内部には電子の運動による環状電流があり、したがって原子は一般に磁気モーメントをもつ。また静止している電子自身も、環状電流の磁場と同じ形の磁場をつくる。すなわち、電子は一定の大きさの磁気モーメントをもつ。その説明は量子力学のディラック方程式によらねばならないが、直観的には、電子のスピンは一種の自転であり、スピンの環状電流と同じ働きをするものと解釈できる。電子のスピンに伴う磁気モーメントは、磁石のような物質(磁性体)がつくる磁場の主要な原因である。

図3—磁気双極子の概念(a)と磁場の形(b)



ビオ=サバールの法則 Biot-Savart's law

導体を流れる電流の微小部分が周囲につくる磁場を与える法則。

電流 I (A)の流れている導線を長さの方向に細分し、その微小な長さ ds (m)の部分の電流素片 $I ds$ が、素片のある場所 O から r (m)の距離にある P 点につくる磁場の強さ dH (A/m)は、 $dH=I \sin \theta ds / 4 \pi r^2$ で表されるというもの(図参照)。ここに θ は、 OP と O 点における電流 I とのつくる角である。

1820年にフランスの J. B. ビオと F. サバールによって **図—ビオ=サバールの法則**

与えられた。実際には電流は連続したものであるから、 P 点における磁場の強さは、電流素片によって生ずる磁場 dH を電流の道筋に沿って素片の位置について積分して与えられる。

この法則で簡単に計算できる例としては、

半径 r (m)の円電流 I (A)が中心につくる磁場がある。

すなわち、 $\theta = \pi/2$ で $\sin \theta = 1$ 、また r はすべて半径 r に等しいので、

$H=I \times 2 \pi r / 4 \pi r^2 = I / 2r$ (A/m)となる。

