

1. 一定電場下  $\mathbf{E}$  において双極子のもつ(配向)エネルギーについて

小論では電磁気学に言及して、その位置エネルギーは式(1)で与えられるとされていますが、

$$U = -(\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E}) \quad (1)$$

その必要は全くなく、単に、電荷  $q$  (正負どちらでもよい) が電場  $\mathbf{E}$  により受ける力は  $\mathbf{F} = q\mathbf{E}$  である、という電場の定義だけで十分です。 簡単のため1次元で考えると、一定電場下の位置エネルギー  $U$ (任意の原点から測った)は、 $F_x = -dU/dx$  から、 $-qEx$  で与えられます。 これより  $x$ -軸上  $x_1$ 、 $x_2$  の位置にある2つの点電荷  $q_1$ 、 $q_2$  が一様な電場下でもつ位置エネルギーの和は式(2)で表わされ(電荷間のクーロンエネルギーは加えない)、

$$U = -q_1x_1E - q_2x_2E \quad (2)$$

$q_1 = -q_2 = -e$  とすると(したがって、 $q_1$  は負電荷、 $q_2$  は正電荷)、式(2)は式(3)の真中の式のように表わされるので、

$$U = -q_1(x_1 - x_2)E = -e(x_2 - x_1)E = -\mu_x E \quad (3)$$

双極子の向きを負電荷(-)から正電荷(+)の向きにとると、式(3)の最後の式、つまり式(1)の1次元表示になります。もし、双極子の向きを逆に+から-のように定めると、配向エネルギーは式(3)のマイナス記号をとったものになるだけです。

2. イオン-双極子、双極子-双極子相互作用と双極子能率の向きについて

分子をはじめ荷電物質間の相互作用エネルギーは、基本的に電荷間のクーロンエネルギーの和(積分)で表わされるので、例えば(i)イオン-双極子間の位置エネルギーは(双極子の自己エネルギーは除外) 図1の例示で明らかなように、双極子の向きをどちらに取るかに全く関係しないことは明らかです。

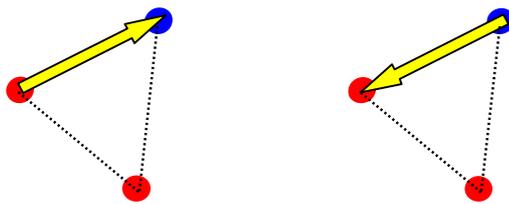


図1 イオン-双極子相互作用の模式図

位置エネルギーの値は双極子の向きの取り方には全く関係しない。

また(ii)双極子-双極子あるいはそれ以上の多重極子間の相互作用エネルギーも、電荷間のクーロンエネルギーの近似項展開として表わされるものなので、そもそも電荷分布が決まれば、クーロンエネルギーも一義的に決まるので、近似項としての多重極展開の多重極子の向きに依存するものではありません。

その例として図2には双極子-双極子の場合を図解しますが、双極子-双極子相互作用エネルギーが、双極子の向きをどちらに取るかに全く関係しないことは明らかです。



図2 双極子-双極子相互作用の概念図

位置エネルギーの値は双極子の向きの定め方には全く関係しない。

ここでは式のような誘導は省略しますが、よく知られているように、双極子-双極子相互作用エネルギーは式(4)で表わされ、それぞれの双極子能率の積で表わされるので、相互作用エネルギーは双極子能率の向きの取り方には関係しないことが、この式からもわかります。

$$\varphi_{ab} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r_{ab}^3} \left\{ (\boldsymbol{\mu}_a \cdot \boldsymbol{\mu}_b) - \frac{3(\boldsymbol{\mu}_a \cdot \mathbf{r}_{ab})(\boldsymbol{\mu}_b \cdot \mathbf{r}_{ab})}{r_{ab}^2} \right\} \quad (4)$$

### 3. 双極子能率の向きはマイナスからプラス、それともプラスからマイナス、いずれが合理的か

電荷には正負がありますが、いずれをプラスにするかマイナスにするかは相対的であって、先に電荷を持つことが明らかになったものをプラスにすると、電子の電荷はマイナス、陽子の電荷はプラスになるだけで、そのいずれをプラスまたはマイナスにするかということ自体には一義性が無いように、双極子の向きについても方向は相対的なもので、物理化学（物理）、有機化学の定義のいずれを用いても、一貫して用いる限り、双極子の概念として正しいことは確かです。強いて言えば、方向を定めるのに、物質的にはプラスからマイナス（物質が減る方向）、数学的にはマイナスからプラス（座標の向き）とするのが自然と言えなくもありません。特に、有機化学分野では、分子内、分子間を問わず、官能基や双極子等の相互作用をベースに化学反応を論ずるとすると、電荷分布の向きをプラスからマイナス、マイナスからプラスのいずれに定めようとも、全く関係はなく、結論が変わるものではありません。

とは言え、物理化学的な双極子の定義で、よく混乱するのは、外部場下にある双極子の配向分布を考えるときです。分布はボルツマン因子で与えられますが、双極子の向きをマイナスからプラスの向きに決めたために、配向エネルギーは式(1)で表わされるので、ボルツマン因子は式(5)のようになり、

$$\text{配向分布密度} \propto \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) = \exp\left(\frac{(\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E})}{k_B T}\right) \quad (5)$$

通常エネルギー $E$ を用いて表わすボルツマン因子とは、引数の正負が逆になっています。ところがもし、双極子の向きをプラスからマイナスと定義しておく、と、配向エネルギーは $(\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E})$ となるのでボルツマン因子も $\exp-(\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E})/k_B T$ と表わされ、配向エネルギーの大きなものほど分布の割合が

小さいという直感に一致する式になります。

以上結論としては、双極子の向きは、基本原理に基づいて一義的に定まるものではなく、相対的なものであって、多少の注意は必要ですが、物理化学（物理）、有機化学いずれの定義も正しく、長年の慣行を改めて、そのいずれかに統一すべきという類のものではありません。むしろそれにより分野内での一貫性が崩れるデメリットの方が大きいかもしれません。

以上

2017/5/28 平山鋭