

ITES

株式会社アイテス

平成26年  
(株)アイテス  
品質技術部  
清野智志

# 続々・物理化学セミナー ～分子間相互作用～

<http://www.ites.co.jp>



# 内容

- 気体の状態方程式
- 分子間力
- Lennard-Jonesポテンシャル
- 電荷移動相互作用
- 分子間力を利用した分析例
- まとめ





# 気体の状態方程式

分子に大きさがなく、分子間に何ら相互作用がない理想気体と仮定した場合、次の状態方程式が成り立つ。

$$PV = nRT$$

P: 気体の圧力、V: 体積、T: 温度、R 気体定数、n: 気体の量 (mol)

しかし、実際の気体は、分子に大きさがあり分子間の相互作用もある。理想気体と違い、実在気体の状態方程式は、以下のようになる。

$$(P + n^2a/V^2)(V - nb) = nRT$$

・a、b: 定数で、気体によって異なる

実在気体の関係式は、研究者の名前から、**van der Waals**の状態方程式と呼ばれている。



# 分子間力

分子間に働く力は、van der Waals (ファンデルワールス) の状態方程式により証明されたため、**van der Waals力**と呼ばれる。  
それには、次の3種類が存在する。

## 1. 配向力

双極子モーメントを持つ分子間力であり、2つの双極子は相互に引き合うように配向する。このエネルギーはBoltzmann統計に従い求めると、以下の式となる。

$$U(r) = -2/3 \cdot (\mu_1^2 \mu_2^2 / r^6) \cdot 1/kT$$

・ $\mu_1$ 、 $\mu_2$ : 永久双極子モーメント

## < Boltzmann統計 >

$$\overline{N(E)} = 1 / (e^{\alpha + E/kT} + \theta)$$

・ $\theta$ : 0

・ $\overline{N(E)}$ : エネルギーEの準位を占める平均粒子数



# 分子間力

## 2. 誘起力

永久双極子をもつ分子が、別の分子に働いて分極効果を及ぼす。この誘起効果によるエネルギーは以下の式で表わされる。

$$U(r) = -\alpha_1\mu_2^2/r^6 - \alpha_2\mu_1^2/r^6$$

## 3. 分散力

永久双極子モーメントを持たない原子・分子間にも分子間力が存在する。これらの分子原子は、瞬間的に電気双極子が発生しており相互に極めて接近したときにのみ働く力でありこのような現象を分散効果と呼ぶ。エネルギーは以下の式で表わされる。

$$U(r) = -k \cdot 1/r^6$$

・k: 比例定数で、分子固有の振動数に関する

# Lennard-Jonesポテンシャル

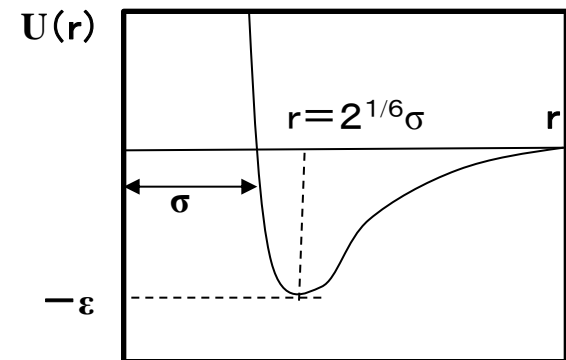
分子間力は、先に述べた配向力、誘起力、分散力と分子同士が接近しすぎた際に生じる斥力との和で示される。

斥力は、ポテンシャルエネルギーとして $1/r^9 \sim 1/r^{12}$ に比例するため以下の式で表わされる。

$$U(r) = 4\varepsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6]$$

- ・ $\varepsilon$ : 実験的に決定されるパラメーター、ポテンシャルの深さ
- ・ $\sigma$ : 実験的に決定されるパラメーター、分子の大きさの目安

ポテンシャルの極小値 $r = 2^{1/6}\sigma$ は、平均分子間距離を意味する。





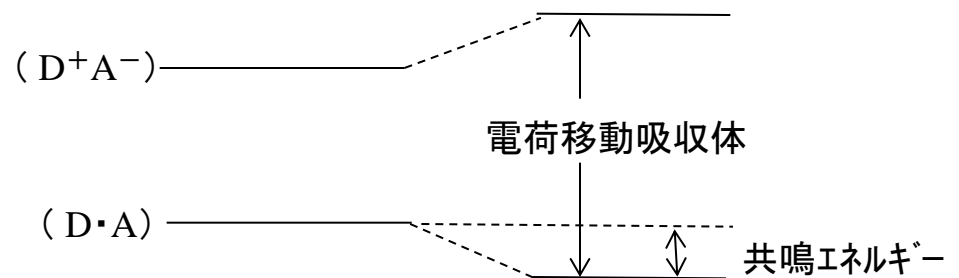
# 電荷移動相互作用

分子間を電荷が移動することにより相互作用が生じる場合、**電荷移動相互作用**という。

電子を与える分子は**電子供与体 (donor)**、電子を受け取る分子を**電子受容体 (acceptor)**といい、これより生じた錯体を**電荷移動錯体**とよぶ。

Mullikenの理論より、電子供与体Dと電子受容体Aの間にできる構造、電荷移動構造 $D^+A^-$ と非結合構造 $D\cdots A$  の共鳴によるエネルギー安定化が結合の要因である。

非結合状態( $D\cdots A$ )に電荷移動した( $D^+A^-$ )が混合し基底状態のエネルギーが下がる。この安定化したエネルギーが**共鳴エネルギー**で、光の吸収を伴う電荷移動吸収帯が現れる。可視光領域で光吸収が起こり、この錯体を形成すると**着色する**。





# 分子間力を利用した分析例

## ◆GC-MS

沸点の違う揮発性有機物の定性分析および定量分析に対応

これは混合物の沸点の違いを利用しクロマトで有機物を分けて、それぞれを質量分析にかけ分析する。

沸点の違いは、分子間力の強弱により発現する。

## ◆LC-MS

溶剤に溶かし、極性有する低分子量有機物の定性分析、および定量分析に対応

これは、カラム表面(固定相)に処理された物質と各分析対象物との分子間力の違いを利用し各物質を分けたのち質量分析にて物質を特定する方法である。





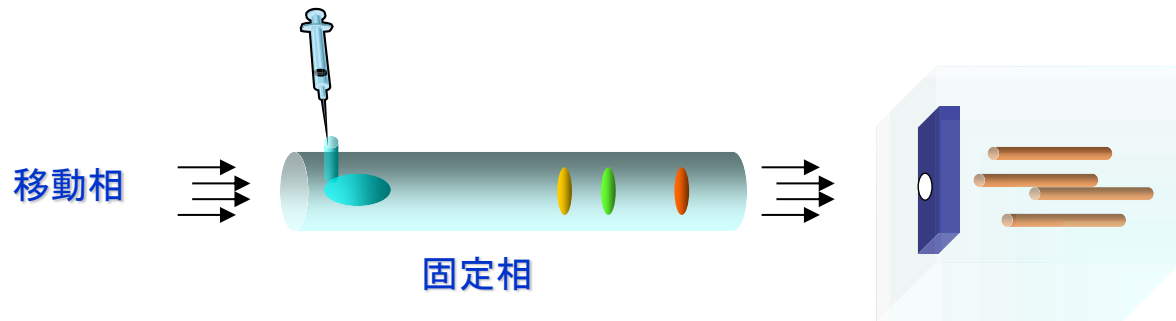
# クロマト分析の原理

## ● クロマトグラフを利用するもの

- ・ ガスクロマトグラフ + 質量分析器 → **GC-MS**
- ・ 液体クロマトグラフ + 質量分析器 → **LC-MS**

\* クロマトグラフの役割: 混合物を単一物質に分ける

\* 質量分析の役割: 単一物質ごとにイオン化し質量スペクトルを得る

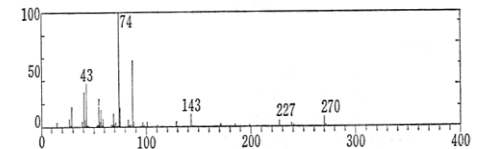
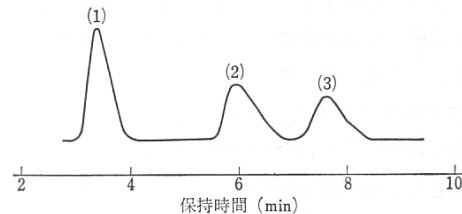


### \* 移動相:

ガスで流せば、ガスクロ、液体で流せば、液クロ

### \* 固定相:

この相で混合物を分離する。



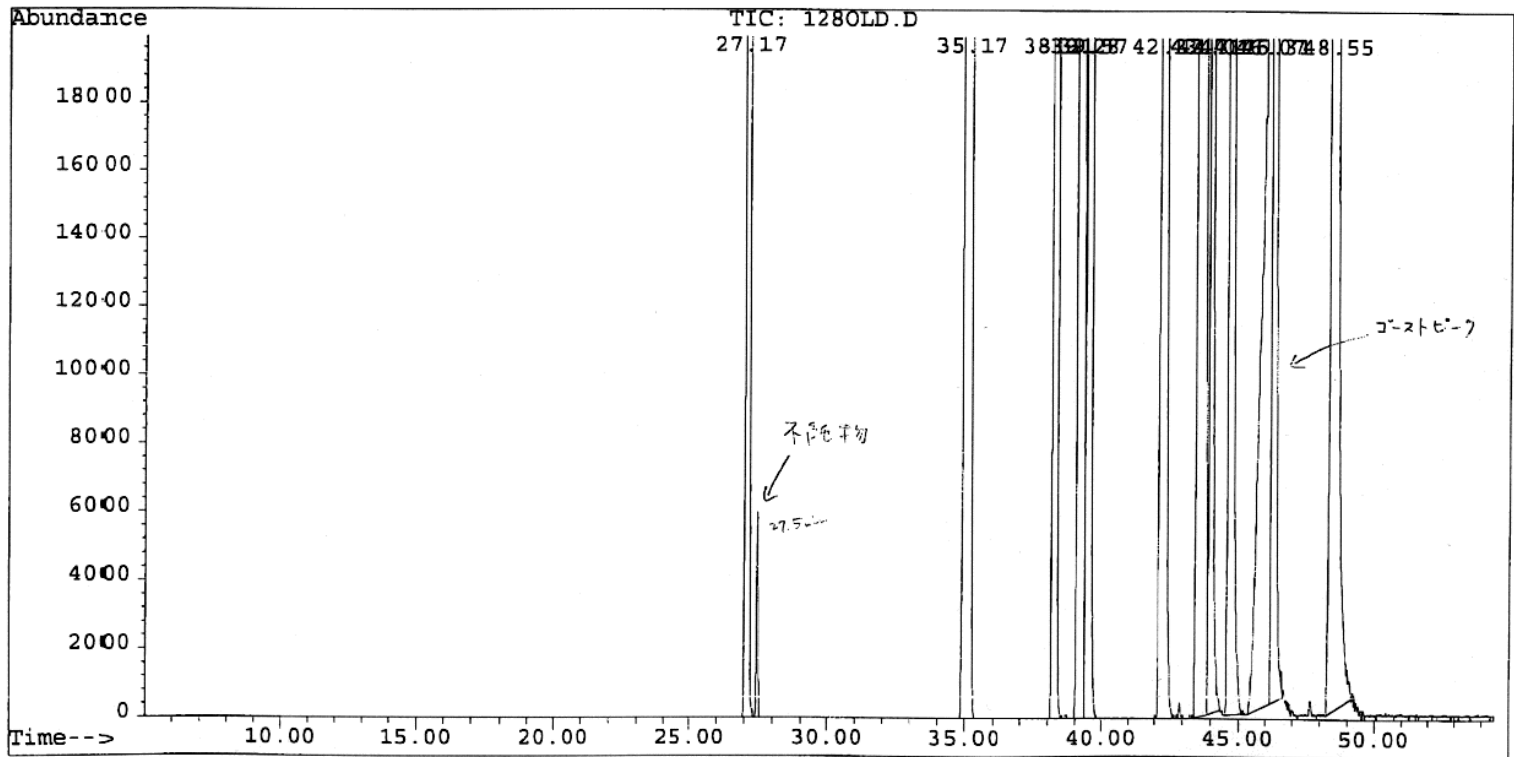


# GC-MS事例

File : D:\HATTORI\LC\128OLD.D  
Operator : k.hattori  
Acquired : 22 Oct 98 4:42 pm using AcqMethod GCMSLC  
Instrument : 5989 - In  
Sample Name: 3.8V 98JA0128 Old  
Misc Info :  
Vial Number: 10

Fig. 8 GC-MS 702734 (拡大図)

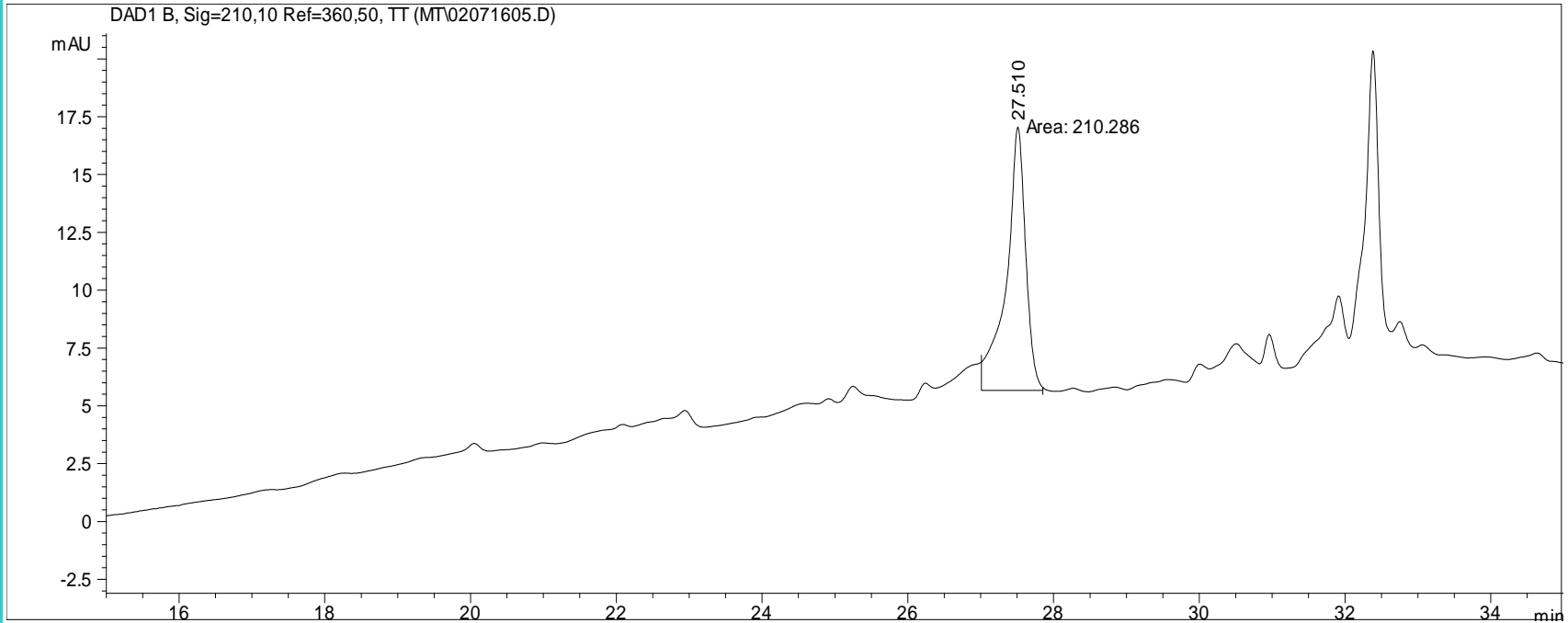
98JA0128 使用済み品



使用済み液晶のGC-MSスペクトル



# LC-MS事例



液晶のLCクロマトグラム(液晶パネルムラ部)



# まとめ

- 物質の分子間力の理論を把握することにより、マクロで発現する現象を理解することができる。
- 分子間力にも種類があるが、鍵となるのは電子の動きである。
- 分子間力を利用した分析にクロマトグラフィーがあるが、分析するにあたり、分析対象物の特性、つまりその極性や分子間力の把握が不可欠である。
- クロマトグラフィーでの分析では、使用するカラムの種類、前処理方法(使用溶剤、抽出)、分析温度など専門的知識と経験が必要である。



# ご清聴、ありがとうございました

*International Test & Engineering Services Co., Ltd*

**ITES**

**SOLUTION  
PROVIDER**

[www/ites.co.jp](http://www/ites.co.jp)

〒520-2392 滋賀県野洲市市三宅800番地

(株)アイテス 品質技術部 清野智志

e-mail : [tomoyuki\\_kiyono@ites.co.jp](mailto:tomoyuki_kiyono@ites.co.jp)

TEL : 077-599-5021 FAX : 587-5901