

はじめにお読みください

この文章は、研究室に所属する学生が研究活動の一環として作成してくれたものです。研究室セミナーの時間に輪番で発表してもらい、研究に関連した事項の基礎知識の向上をはかりました。内容・文章ともに未だ不完全なものもありますが、2018 年度に調査してくれたものを公開いたします。

※学生の作成してくれたファイルをそのまま公開しております。ところどころ誤った記述もあるため、内容については保証いたしかねます。ご注意ください。
(2019 年度以降、少しずつ改訂していく予定です。)

2018 年 3 月 名古屋工業大学 川崎・石井研究室
<http://kawasaki.web.nitech.ac.jp/jp/tips/index.shtml>

【執筆者一覧】

・ 卒研究生

伊達 怜実、堀之内 理紗、山田 えみり、吉谷 駿、渡邊 裕介

・ M1

浅井 七海、亀岡 真祐子、近藤 航平、長谷川 毅、横井 和真、高橋 実夏子

・ M2

石亀 弘基、久野 潤也、中村 元海、林 遼治、松下 一樹、眞鍋 駿

・ D3

李 蒼昊

【3. 炭素材料】

43 π - π スタッキングやファンデルワールス力ってなんですか？

作成日： 2018 年 11 月 15 日

担当者： 松下

π - π スタッキングについて述べる前にファンデルワールス力 (Van der Waals force) について述べる。

ファンデルワールス力は分子間に働く相互作用である。ファンデルワールス力はさらに三種類に分類される。配向相互作用 (Keesom 相互作用)、誘起相互作用 (Debye 相互作用)、分散力相互作用 (London 相互作用) である。式 (1) にファンデルワールス力を示す。

$$U_{vdw}(r) = -\frac{C_{vdw}}{r^6} = -\frac{C_{orient} + C_{ind} + C_{disp}}{r^6} \dots (1)$$

式 (1) からわかる通りファンデルワールス力は距離の 6 乗に反比例していることがわかる。またファンデルワールス力は非加算性であり三体以上のファンデルワールス力については単純な足し算では見積もることができない。

配向相互作用は双極子モーメントを持つ分子同士において一番安定な分子配置となるように働く相互作用である。

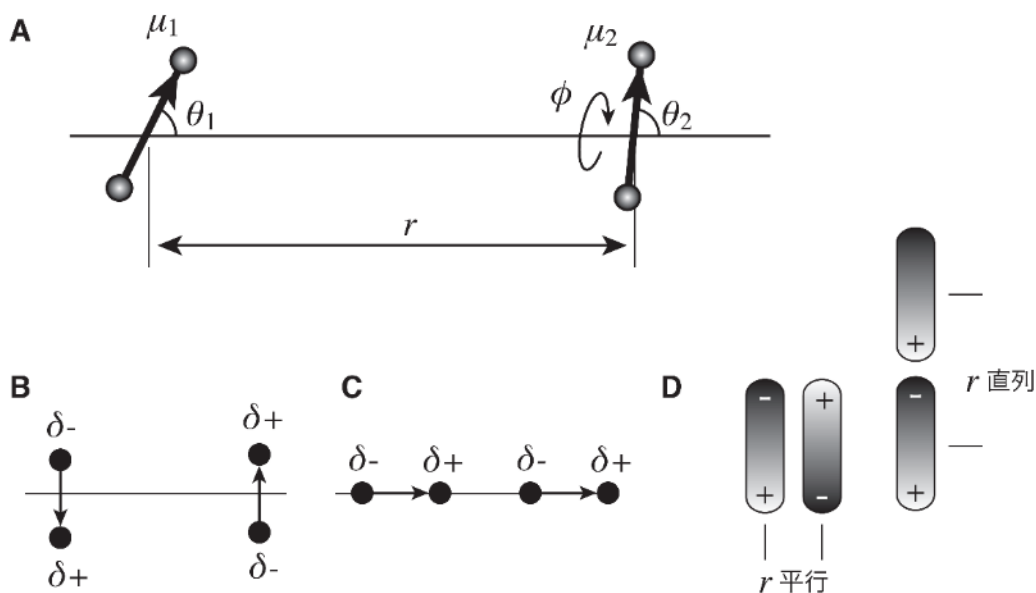
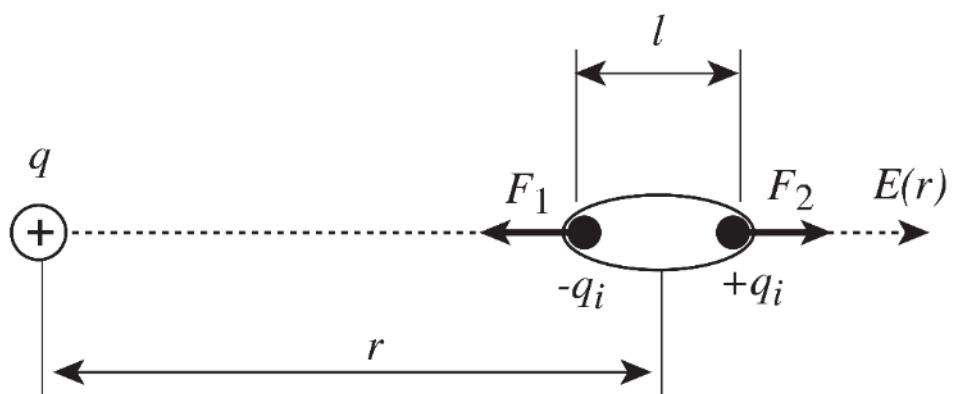


図4 双極子と双極子の静電的相互作用. A) 双極子と双極子の相対配置, B) 2つの双極子の平行配置, C) 2つの双極子の直列配置, D) 棒状分子の配向と分子間距離.

上図4において、Dの r 平行のような構造をとるように配向相互作用が働く。

誘起相互作用はイオン - 誘起双極子間で働く相互作用と双極子 - 誘起双極子間で働く相互作用である。



$$\begin{aligned}
 F &= F_2 - F_1 \\
 &= q_i E(r + l/2) - q_i E(r - l/2) \\
 &= q_i \Delta E
 \end{aligned}$$

図 5 イオンと誘起双極子の静電的相互作用.

図 5 はイオン - 誘起双極子間での相互作用を示す。メタンや四塩化炭素、ベンゼンなど分子全体で双極子モーメントを持たないような分子においてもイオンや双極子モーメントをもつ分子によって電子雲の方よりが生じることによって双極子モーメントが誘起されることで相互作用が生じる。

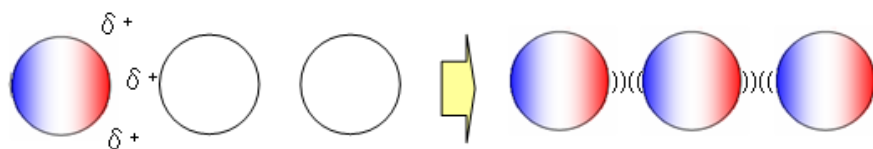
分散力相互作用は双極子モーメントを持たない分子同士での相互作用である。

ファンデルワールス力の発生

1) 電子の量子論的挙動による自発的分極(ロンドン分散力)



2) 外部電荷による分極(励起双極子)



ロンドン分散力は分子自身が双極子モーメント持っていないくても、時間的な分子内の電子密度の揺らぎにより生じる分極がもたらす相互作用である。

次に π - π スタッキングについて述べる。

π - π スタッキングは芳香環同士の相互作用である。

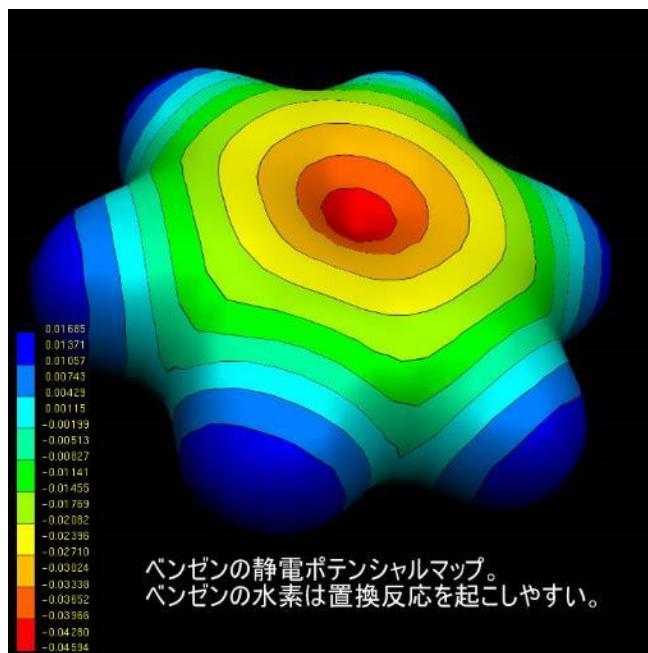


図9 π - π 相互作用. A) 芳香環が重なる配置.
B) 芳香環がずれる配置. C) T型配置.

芳香環では六員環の中心が最も電子密度が高い。 π - π スタッキングで最も安定な配置はCのT型配置である。しかしながら空間的な制約がある場合はAやBのようにスタッキングする。図9Aでは芳香環が完全に重なる配置であるが、この場合電子密度が高い部分が重なるため、Bのように少しずれて配置する。

グラファイトではBのように少しずれてグラフェン面がスタッキングしている。 π - π スタッキングで最も寄与が大きい相互作用はロンドン分散力である。

参考文献

[1]<http://www.nsa.mtl.kyoto-u.ac.jp/wp-content/uploads/2014/05/Intermolecular-interaction.pdf>

[2]<http://wavelet.blog58.fc2.com/blog-entry-111.html>