ΕΜΒΑΘΥΝΣΗ 8 **Η ηλεκτρική αλληλεπίδραση διπόλου–διπόλου**

Ένα σημαντικό πρόβλημα στη φυσικοχημεία είναι ο υπολογισμός της δυναμικής ενέργειας αλληλεπίδρασης μεταξύ δύο σημειακών ηλεκτρικών διπόλων με ροπές $\boldsymbol{\mu}_1$ και $\boldsymbol{\mu}_2$, που απέχουν κατά διάνυσμα $\boldsymbol{r}$. Σημείο εκκίνησης είναι μια έκφραση από την κλασική ηλεκτρομαγνητική θεωρία για τη δυναμική ενέργεια του $\boldsymbol{\mu}_2$ στο ηλεκτρικό πεδίο $\boldsymbol{\mathcal{E}}_1$ που παράγει το $\boldsymbol{\mu}_1$:

$$V = -\boldsymbol{\mathcal{E}}_1 \cdot \boldsymbol{\mu}_2 \tag{1}$$

Στις τρεις διαστάσεις, η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου μπορεί να εκφραστεί συναρτήσει του ϕ, του *δυναμικού Coulomb* που οφείλεται στην κατανομή των φορτίων στο σύστημα, ως

$$\boldsymbol{\mathcal{E}}_1 = -\nabla\phi \tag{2}$$

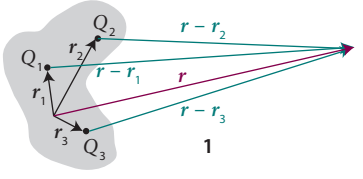
όπου το αποτέλεσμα της πράξης ∇ σε μια συνάρτηση $f(x,y,z)$ είναι ένα διάνυσμα με συνιστώσες x, y, και z που υπολογίζονται από τον σχηματισμό των $\partial f/\partial x$, $\partial f/\partial y$ και $\partial f/\partial z$ αντίστοιχα:

$$\nabla f = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z}\hat{\boldsymbol{i}} + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{z,x}\hat{\boldsymbol{j}} + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{x,y}\hat{\boldsymbol{k}} \tag{3}$$

Σκοπός μας είναι να γράψουμε μια έκφραση για το $\boldsymbol{\mathcal{E}}_1$, και έπειτα να σχηματίσουμε το εσωτερικό γινόμενο του $\boldsymbol{\mathcal{E}}_1$ με το $\boldsymbol{\mu}_2$.

Βήμα 1 *Γράφουμε μια έκφραση για το δυναμικό Coulomb*

Για να υπολογίσουμε το $\boldsymbol{\mathcal{E}}_1$, θεωρούμε μια κατανομή σημειακών φορτίων Q_i που βρίσκονται στα x_i, y_i, και z_i από την αρχή των αξόνων (Εικ. 1). Έστω $\boldsymbol{r}$ ένα διάνυσμα που κατευθύνεται από την αρχή (0,0,0) προς τη θέση του εν λόγω σημείου (x,y,z) και $\boldsymbol{r}_i$ ένα διάνυσμα που κατευθύνεται από την αρχή προς τις θέσεις των φορτίων Q_i, με συντεταγμένες (x_i,y_i,z_i). Έπεται ότι το μέτρο του $\boldsymbol{r}$ είναι $r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$, εκείνο του $\boldsymbol{r}_i$ είναι $r_i = (x_i^2 + y_i^2 + z_i^2)^{1/2}$ και ότι το μέτρο της συνισταμένης $\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_i$ είναι $r_{\text{res}} = \{(x-x_i)^2 + (y-y_i)^2 + (z-z_i)^2\}^{1/2}$. Το δυναμικό Coulomb ϕ λόγω αυτής της κατανομής σε ένα σημείο με συντεταγμένες x, y, και z είναι:



1

$$\phi = \sum_i \frac{Q_i}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{\left\{(x-x_i)^2 + (y-y_i)^2 + (z-z_i)^2\right\}^{1/2}} \tag{4}$$

Βήμα 2 *Κάνουμε προσεγγίσεις*

Αν όλα τα φορτία βρίσκονται κοντά στην αρχή (υπό την έννοια ότι $r_i \ll r$ και $r_{\text{res}} \approx r$), τότε μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε ανάπτυγμα Taylor (*Εργαλειοθήκη του χημικού* 12, Ενότητα 5Β) και να γράψουμε

$$\phi = \sum_i \frac{Q_i}{4\pi\varepsilon_0} \left\{\frac{1}{r} + \left(\frac{\partial\{(x-x_i)^2 + (y-y_i)^2 + (z-z_i)^2\}^{-1/2}}{\partial x_i}\right)_{x_i=0} x_i + \cdots\right\} \tag{5α}$$

όπου οι τελείες περιλαμβάνουν τους όρους που προκύπτουν από παραγώγους ως προς τα y_i και z_i καθώς και υψηλότερες παραγώγους. Λόγω των προσεγγίσεων που έγιναν, η παράγωγος με το γαλάζιο χρώμα ισούται με

$$\left(\frac{\partial\left\{(x-x_i)^2 + (y-y_i)^2 + (z-z_i)^2\right\}^{-1/2}}{\partial x_i}\right)_{x_i=0} = \left(\frac{x - x_i}{\left\{(x-x_i)^2 + (y-y_i)^2 + (z-z_i)^2\right\}^{3/2}}\right)_{x_i=0} = \frac{x}{r_{\text{res}}^3} \approx \frac{x}{r^3}$$

Έπεται ότι

$$\phi = \sum_i \frac{Q_i}{4\pi\varepsilon_0}\left\{\frac{1}{r} + \frac{xx_i}{r^3} + \cdots\right\} \tag{5β}$$

Αν η κατανομή φορτίων είναι ηλεκτρικά ουδέτερη, ο πρώτος όρος μηδενίζεται διότι $\sum_i Q_i = 0$. Για τη συνέχεια σημειώνουμε ότι $\sum_i Q_i x_i = \mu_x$ και παρόμοια για τις συνιστώσες y και z. Δηλαδή,

$$\phi = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0 r^3}(\mu_x x + \mu_y y + \mu_z z) + \cdots = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0 r^3}\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \boldsymbol{r} + \cdots \tag{5γ}$$

Οι υψηλότερης τάξης όροι αντιστοιχούν στα υψηλότερης τάξης πολύπολα της κατανομής, και δεν θα τους λάβουμε υπόψη εδώ.

Βήμα 3 *Γράφουμε μια έκφραση για την ένταση του ηλεκτρικού πεδίου*

Από τις εξισώσεις 2 και 5 έπεται ότι η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου είναι

$$\boldsymbol{\mathcal{E}}_1 = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\nabla\frac{\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \boldsymbol{r}}{r^3} \tag{6α}$$

Για να υπολογίσουμε την παράγωγο σε αυτή την έκφραση, σημειώνουμε πρώτα ότι $\nabla(fg) = f\nabla g + g\nabla f$, οπότε

$$\nabla\frac{\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \boldsymbol{r}}{r^3} = \frac{1}{r^3}\nabla(\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \boldsymbol{r}) + (\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \boldsymbol{r})\nabla\frac{1}{r^3}$$

Έπεται ότι:

- Το αποτέλεσμα της πράξης $\nabla(\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \boldsymbol{r}) = \nabla(\mu_x x + \mu_y y + \mu_z z)$ είναι ένα διάνυσμα με συνιστώσες

  $$\frac{\partial}{\partial x}\mu_x x = \mu_x \qquad \frac{\partial}{\partial y}\mu_y y = \mu_y \qquad \frac{\partial}{\partial z}\mu_z z = \mu_z$$

  Αυτές είναι οι συνιστώσες του διανύσματος $\boldsymbol{\mu}_1$, οπότε $\nabla(\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \boldsymbol{r}) = \boldsymbol{\mu}_1$.

• Το αποτέλεσμα της πράξης $\nabla(1/r^3)=\nabla\{(x^2+y^2+z^2)^{-3/2}\}$ είναι ένα διάνυσμα με συνιστώσες

$$\frac{\partial}{\partial x}\frac{1}{(x^2+y^2+z^2)^{3/2}}=-\frac{3x}{(x^2+y^2+z^2)^{5/2}}=-\frac{3}{r^5}x$$

$$\frac{\partial}{\partial y}\frac{1}{(x^2+y^2+z^2)^{3/2}}=-\frac{3y}{(x^2+y^2+z^2)^{5/2}}=-\frac{3}{r^5}y$$

$$\frac{\partial}{\partial z}\frac{1}{(x^2+y^2+z^2)^{3/2}}=-\frac{3z}{(x^2+y^2+z^2)^{5/2}}=-\frac{3}{r^5}z$$

Δηλαδή,

$$\nabla\frac{1}{r^3}=\frac{3}{r^5}(x\hat{\boldsymbol{i}}+y\hat{\boldsymbol{j}}+z\hat{\boldsymbol{k}})=-\frac{3}{r^5}\boldsymbol{r}$$

Η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου είναι επομένως

$$\mathcal{E}_1=-\frac{\boldsymbol{\mu}_1}{4\pi\varepsilon_0 r^3}+3\frac{(\boldsymbol{\mu}_1\cdot\boldsymbol{r})\boldsymbol{r}}{4\pi\varepsilon_0 r^5} \qquad (6\beta)$$

Βήμα 4 *Γράφουμε μια έκφραση για τη δυναμική ενέργεια αλληλεπίδρασης*

Από τις εξισώσεις 1 και 6β έπεται ότι

$$V=-\left\{-\frac{\boldsymbol{\mu}_1}{4\pi\varepsilon_0 r^3}+3\frac{(\boldsymbol{\mu}_1\cdot\boldsymbol{r})\boldsymbol{r}}{4\pi\varepsilon_0 r^5}\right\}\cdot\boldsymbol{\mu}_2$$

και

$$V=\frac{\boldsymbol{\mu}_1\cdot\boldsymbol{\mu}_2}{4\pi\varepsilon_0 r^3}-3\frac{(\boldsymbol{\mu}_1\cdot\boldsymbol{r})(\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{\mu}_2)}{4\pi\varepsilon_0 r^5}$$

$$=\frac{1}{4\pi\varepsilon_0 r^3}\left\{\boldsymbol{\mu}_1\cdot\boldsymbol{\mu}_2-3\frac{(\boldsymbol{\mu}_1\cdot\boldsymbol{r})(\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{\mu}_2)}{r^2}\right\} \qquad (7)$$

Παρόμοια έκφραση, με μαγνητικές διπολικές ροπές αντί για ηλεκτρικές διπολικές ροπές, ισχύει για τις μαγνητικές αλληλεπιδράσεις (*Εργαλειοθήκη του χημικού* 27, Ενότητα 12Β).